ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

Band 229.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

XA
R4682
Bd. 229

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 1.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

INHALT.

Seite

F. W. Semmler, Über schwefelhaltige ätherische Öle (Asa foetida-Öl) 1

Franz Pfaff, Über die giftigen Bestandteile des Timbós, eines brasilianischen Fischgiftes 31
(Mitteilung aus dem Laboratorium für experiment. Pharmakologie zu Strafsburg i. E.)

P. C. Plugge, J. van de Moer's Untersuchung über Cytisin und über die Identität von Ulexin und Cytisin . . . 48
(Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium der Universität zu Gröningen.)

Ernst Schmidt, Notiz über Angelicasäure 68

Carl Taege, Über Meta-Nitrocumarin 71
(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.)

Eingegangene Beiträge.

Ferdinand Oswald, Über die Bestandteile der Früchte des Sternanis *(Illicium anisatum).*

(Geschlossen den 20. I. 1891.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das **„Archiv"** sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder
Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

ARCHIV DER PHARMACIE.

229. Band, 1. Heft.

Über schwefelhaltige ätherische Öle.

Von Dr. F. W. Semmler, Privatdozent in Greifswald.

Asa foetida-Öl.

Die in der Natur vorkommenden ätherischen Öle, welche Schwefel enthalten, sind in zwei Klassen zu scheiden, in solche, in denen in der Molekel sich neben Schwefel noch Stickstoff befindet, und in stickstofffreie. Zu den ersteren gehört das Allylsenföl, welchem wir in Arten der Gattung *Brassica* begegnen, und das Sekundär-Butylsenföl, gewonnen aus *Cochlearia officinalis L.;* beide Gattungen gehören zu der Familie der Cruciferen. Die stickstofffreien schwefelhaltigen Öle sind enthalten in den Alliumarten und in der *Asa foetida*, einem aus Umbelliferen gewonnenen Harze. Der durchdringende Geruch genannter Pflanzen rührt von diesem Gehalt an ätherischem Öle her. Dumas und Pelouze, Robiquet und Bussy, sowie Löwig untersuchten das Senföl; Will jedoch stellte erst im Jahre 1845 (Annalen d. Chem. u. Pharm. 52, 1) die wahre Zusammensetzung desselben fest. Hofmann konstatierte das Sekundär-Butylsenföl im Löffelkraut (Ber. d. d. chem. Ges. 2, 102).

Ein Jahr vor Will untersuchte Wertheim im Jahre 1844 (Annalen d. Chem. u. Pharm. 51, 289) das Knoblauchöl; er nannte das in demselben mit Schwefel verbundene Radikal Allyl (von *Allium*). — Berthelot und Luca stellten γ-Jodpropylen dar (Annalen de chim. [3] 43, 257). Zinin war es vorbehalten, zuerst auf künstlichem Wege aus genanntem Jodpropylen und Rhodankalium Senföl zu erhalten (Annalen d. Chem. u. Pharm. 95, 128). Da nun Wertheim aus des Quecksilberverbindung des Knoblauchöles durch Destillation mit Rhodankalium Senföl dargestellt hat, wurde der Begriff Allyl mit dem Begriff Propylenyl verschmolzen, und seither wendet man daher für das Radikal C_3H_5 den Namen Allyl an. — Bald nach der Wertheim'schen Arbeit über Knoblauchöl wurde von Cahours und Hofmann[1] aus

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 102, 291.

γ-Jodpropylen und Schwefelkalium Propylenylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, welches von ihnen ebenfalls Allylsulfid genannt wurde, dargestellt. Es ist jedoch nicht erwiesen, dass dieses Allylsulfid übereinstimmt mit dem Knoblauchöl; die mannigfaltigen Schwierigkeiten, welche bei der Bearbeitung der schwefelhaltigen Öle entgegentreten, haben bewirkt, dafs z. B. über die näheren Eigenschaften und Reaktionen des Allylsulfids so gut wie nichts bekannt ist.

Hlasiwetz hat im Jahre 1849 (Annalen d. Chem. u. Pharm. 71, 23) das ätherische Öl der *Asa foetida* einer eingehenden Untersuchung unterworfen und gefunden, dafs Hexenylsulfid, $(C_6H_{11})_2S$, und Hexenyldisulfid, $(C_6H_{11})_2S_2$, in demselben enthalten sind. Destrem (Annal. de chim. [5] 27, 58) stellte auf künstlichem Wege Hexenylsulfid dar; verglichen sind dieses künstliche und natürliche Hexenylsulfid jedoch bisher nicht.

Alle übrigen Untersuchungen über schwefelhaltige ätherische Öle sind nur sehr lückenhaft; sie stellen meist nur fest, dafs Schwefel in denselben vorkommt.

Während meiner Arbeit über das ätherische Öl von *Allium ursinum L.* (Annalen d. Chem. u. Pharm. 241, p. 90 bis 150) lernte ich genannte Untersuchungen von Wertheim und Hlasiwetz kennen. Es stiegen mir wiederholt Zweifel an der Richtigkeit der von Wertheim und Hlasiwetz gemachten Beobachtungen und Schlüsse auf, so dafs ich mich entschlofs, die Öle der *Asa foetida*, des Knoblauchs und der Küchenzwiebel zu untersuchen und zu vergleichen. Der charakteristische Geruch, welcher in allen diesen Ölen derselbe zu sein scheint, liefs in allen denselben Bestandteil vermuten.

Ich bin zu ganz andern Ergebnissen als Wertheim und Hlasiwetz gelangt; meine Erfahrungen zwingen mit Notwendigkeit dazu, die ganzen schwefelhaltigen, N-freien, ungesättigten Öle einer genauen erweiterten Untersuchung und Vergleichung zu unterziehen, da alles, was darüber bekannt ist, zum Teil ganz umgestofsen, zum Teil berichtigt werden mufs.

Das ätherische Öl der Asa foetida.

Unter dem Namen *Asa foetida* wird der eingetrocknete Milchsaft gewisser Pflanzenarten verstanden, welche ihre Heimat in den sandigen Ebenen Persiens und den benachbarten Gebieten haben, und welche sämtlich zu dem genus *Ferula* aus der grofsen Familie der Umbelliferen

gehören. Durch Einschnitte an der Wurzel und dem unteren Stamm der Pflanzen fließt ein trüber Saft heraus, welcher an der Luft mehr oder weniger fest erstarrt. Es besteht diese Masse der Hauptsache nach aus Gummi, Harz und ätherischem Öle.

Ausgezeichnet ist die *Asa foetida* durch einen ganz charakteristischen Geruch, welcher an Zwiebeln und Knoblauch erinnert, und welcher fast ausschließlich dem Gehalt an ätherischem Öle zuzuschreiben ist. Die Zusammensetzung der *Asa foetida* in Bezug auf die drei Hauptbestandteile schwankt in quantitativer Hinsicht ganz außerordentlich, wie aus der Art der Gewinnung schon zu vermuten ist; im Mittel sind 8 Proz. ätherisches Öl vorhanden. Schon lange spielte die *Asa foetida* in dem Arzneischatze eine Rolle, während sich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ihre einzelnen Bestandteile, und namentlich auf das Öl erst spät wandte. Das Öl besitzt für den Chemiker ein um so größeres Interesse, als es Schwefel enthält, ein Element, welches im allgemeinen in den ätherischen Ölen wenig vertreten ist.

Die älteren Versuche zur Ermittelung der Zusammensetzung des Öles sind ohne jede Bedeutung; nur ein Forscher hat sich ausführlicher in einer sehr umfangreichen Arbeit mit dem Öl beschäftigt und die Arbeiten über dasselbe für lange Zeit, fast für ein halbes Jahrhundert, abgeschlossen. Es war dies, wie schon oben erwähnt wurde, Hlasiwetz. Nach der von Hlasiwetz unternommenen größeren Arbeit stellte man im kleinen vielfach Versuche an, um neue Einblicke in die Zusammensetzung des Öles zu gewinnen. Jedoch die außerordentlichen Schwierigkeiten, welche gerade die Untersuchung dieses Öles nach allen Richtungen hin bot, bewirkten, daß man überall von weiteren Arbeiten sehr schnell Abstand nahm, und daher die Ansichten von Hlasiwetz bis jetzt unbestrittene blieben.

Was die spätere Litteratur anlangt, so hat Flückiger in seiner „Pharmakognosie des Pflanzenreichs“ p. 49 mehrere bemerkenswerte neue Beobachtungen mitgeteilt; er schließt sich aber bezüglich der Zusammensetzung des Öles der Arbeit von Hlasiwetz an.

Das ätherische Öl der *Asa foetida* wird am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen; es bleibt ein nicht unangenehm riechendes Harz zurück, in welchem Hlasiwetz die Ferulasäure entdeckte.

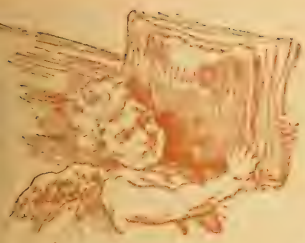
Das Rohöl wurde in der Fabrik von Schimmel & Comp. in Leipzig dargestellt; ich war daher in der Lage, über ein durchaus reines Destillat verfügen zu können.

Eigenschaften und chemische Untersuchung des Rohöles.

Da die *Asa foetida* des Handels von sehr verschiedener Beschaffenheit ist, war vorauszusehen, dafs auch das Rohöl in seiner Beschaffenheit etwas schwanken und die einzelnen Bestandteile nicht immer in demselben quantitativen Verhältnis enthalten würde; es bewegt sich jedoch dieses Schwanken immerhin nur in engen Grenzen. Das Öl besitzt eine dunkelbraungelbe Farbe und zeigt den unerträglichen Geruch der *Asa foetida*; eingeatmet wirkt es bald auf den ganzen Körper ermattend, so dafs sich schon aus diesem Grunde das Arbeiten mit dem Öl zu einem äufserst unangenehmen gestaltet. Hlasiwetz sowohl, wie Flückiger geben an, dafs das Öl eine hellgelbe Farbe besitze; es ist dies ein Umstand, welcher vermuten läfst, dafs diese Forscher meist mit einem Öle gearbeitet haben, welches im Anfang der Destillation mit den Wasserdämpfen übergegangen ist. Es erklären sich am besten aus dieser Annahme einige geringe Verschiedenheiten in unseren Beobachtungen.

Das spez. Gewicht ist bei Ölen aus verschiedenem Rohmaterial ebenfalls geringen Schwankungen unterworfen, und zwar zeigte das Öl I. Sendung 0,9843 bei 22° C., das Öl II. Sendung 0,9789 bei 12,5° C. Hlasiwetz hat das spez. Gewicht nicht bestimmt; bei Flückiger finden wir (Pharmakognosie des Pflanzenreichs) angegeben 0,9515 bei 25° C. Das von mir gefundene spez. Gewicht ist für ein Öl dieser Gattung verhältnismäfsig hoch, doch findet es seine Bestätigung in der Zusammensetzung des Öles.

Die optischen Eigenschaften des Rohöles haben sich als überaus interessant herausgestellt und nicht wenig zur Kenntnis der einzelnen Bestandteile beigetragen. Flückiger giebt an, dafs er bei Ölen verschiedener Bereitung eine Drehung von 13 bis 19° rechts bei 100 mm Säulenlänge im Wild'schen Polaristrobometer gefunden habe. Meine Rohöle lenkten aber nicht nach rechts, sondern nach links ab. Um diese abweichenden Angaben zu erklären, mufs ich vorausgreifend bemerken, dafs in dem Rohöl Substanzen im Überschufs vorhanden sind, welche links drehen. Jene von Flückiger und mir gefundenen Zahlen sind das Gesamtresultat und arithmetische Mittel der Ablenkungen sämtlicher Verbindungen im Rohöl. Die ersten Anteile, welche mit Wasserdämpfen übergehen, hellgelb gefärbt und spezifisch leichter sind, lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab, während die später übergehenden alle nach links ablenken. Die Linksablenkung dieser



Velhagen & Klasings

Neue Monatshefte

Herausgegeben
von
Theodor Hermann Pantenius
und
Paul von Szczepański.

V. Jahrgang 1891.

Monatlich ein Heft.

M. 1·5

llmonatlich in neuem
prachtvollem
Farben-Umschlag.

Gefl. durchzublättern!

Velhagen & Klasings Neue Monatshefte.

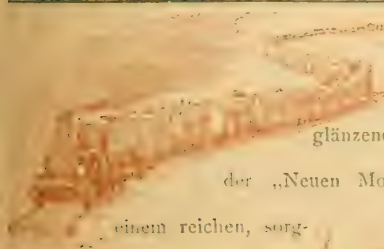
Eine gewählte litterarische und künstlerische Kost ist in jedem gebildeten Hause ein Bedürfnis zur Erholung, Anregung und Weiterbildung aller Glieder der Familie.

Als vornehmste illustrierte Monatsschrift für den Familientisch und den Salon haben sich

Velhagen & Klasings
Neue Monatshefte

bewährt, welche mit vollem Rechte die Beachtung aller gebildeten Kreise verdienen.

Monatlich ein Heft in Farben-Umschlag für M. 1.25



Die eigenartige, glänzende Ausstattung der „Neuen Monatshefte“ mit einem reichen, sorgfältig ausgewählten Lesestoff aus den Federn unsrer ersten zeitgenössischen Autoren, sowie die vornehme Illustrierung mit Kunstbeilagen in Tonschnitt und Farbenausführung, feinen, geist- und humorvollen Genrebildern, haben dieser Zeitschrift schnell

Aus „Deutsche Nordseebäder“.

Aus „Segelsport".

eine grosse Verbreitung und Beliebtheit in allen litteratur- und kunstliebenden Kreisen verschafft.

Die „Neuen Monatshefte" bringen: *nur wertvolle, litterarisch hervorragende Romane* und *Novellen* — feinsinnige *Erzählungen* und *Humoresken* —

Aus „Über die Hürden"

Monatlich ein Heft in Farben-Umschlag für M. 1.25

scharf pointierte *Bilder aus dem Leben der guten Gesellschaft*, auf Reisen, in Bädern etc. aus dem *„high life“*: von Sport und Turf, Renn-, Fahr-, Wassersport etc. — stimmungsvolle *Gedichte* mit sinnigen Bilderkompositionen — illustrierte *Monographien* aus allen Gebieten der *Kunst*, über grosse Meister der Vergangenheit und Gegenwart — interessante *Berichte* über *Musik*,

Aus: „Michelangelo“

Aus „Moderne Tenoristen“
Gudehus als Lohengrin.

Theater und *Litteratur* aus allen Centren des geistigen Lebens — *kritische Besprechungen neuer*, beachtenswerter *Bücher* und *Kunstereignisse* — *historische* und *naturwissenschaftliche Essays* etc. etc. — kurz: ein Bild von dem heutigen Leben wie es ästhetisch seinen Ausdruck findet in der schönen Litteratur und den bildenden Künsten, wie es sich bethätigt in der Gesellschaft und im Genusse der Natur.

Monatlich ein Heft in Passepartout-Umschlag für M. 1.25

Aus: „Erinnerungen eines alten Meiningers“ von Max Grube.
Carl Görner, der Naturbursche und jugendliche Komiker.
Auf der Probe pfeift: „In der That, mein Wuchs ist nicht übel . . .

Velhagen & Klasings Neue Monatshefte.

In das Abonnement kann bei jeder Buchhandlung mit jedem Monat eingetreten werden. Der Jahrgang beginnt mit dem September-Heft. Bereits erschienene Hefte können nachbezogen werden, eventuell auch nur insoweit, als der Anfang der laufenden Romane oder Artikel gewünscht wird.

Einladung zum Abonnement

Bestellungen nimmt
jede Buchhandlung des In- und Auslandes
entgegen, man beliebe nur
„*Velhagen & Klasings Neue Monatshefte*"
zu verlangen

Probe-Hefte
werden bereitwilligst zur Ansicht zugesandt

Monatlich ein Heft in Farben-Umschlag für M. 1.2.

letzteren ist im Vergleich zu der Rechtsablenkung der zuerst übergehenden Anteile eine geringere. Daher findet Flückiger, indem er die zuerst übergehenden Anteile untersuchte, die Ablenkung nach rechts. Mein Rohöl lenkt bei 100 mm Säulenlänge 9° 15′ links ab.

Die Versuche, das Rohöl durch Abkühlung in seine Bestandteile zu zerlegen, waren erfolglos; auch die stärksten Kältemittel waren nicht imstande einen festen Körper abzuscheiden.

Die qualitative Untersuchung des Öles ergab, aufser Kohlenstoff und Wasserstoff, die Anwesenheit von Schwefel, dagegen die Abwesenheit von Stickstoff; deshalb war von vornherein die Klasse der Senföle ausgeschlossen. Sauerstoff war von Hlasiwetz nicht gefunden worden, ebenso lauten auch die Angaben späterer Forscher. Meine zahlreichen Verbrennungen des Rohöles ergaben dagegen stets einen Mindergehalt an 100 Proz.; dieses Weniger mufs auf Rechnung von Sauerstoff geschrieben werden. In der That gelang es mir auch, eine Verbindung aus dem Rohöl zu isolieren, welcher der hauptsächlichste Anteil dieses Sauerstoffes zukommt.

Die Verbrennungen, bei welchen wegen des Schwefelgehalts chromsaures Blei zur Verwendung gelangte, wurde zu Anfang, um Explosionen zu vermeiden, die bei entgegengesetztem Verfahren jedesmal eintraten im Luftstrom, zum Schlufs im Sauerstoffstrom ausgeführt. Die Schwefelbestimmungen wurden sämtlich nach der Methode von Carius im zugeschmolzenen Rohr bei 300° gemacht; jedoch ist äufserste Vorsicht nötig, da die konzentrierte Salpetersäure explosionsartig einwirkt und die Röhren bisweilen in der Hand zertrümmerte.

Verbrennungen und Schwefelbestimmungen.

Rohöl I. Sendung.

1. 0,126 g Substanz gaben 0,301 g CO_2 = 65,16 Proz. C und 0,115 g H_2O = 10,14 Proz. H.
2. 0,204 g Substanz gaben 0,485 g CO_2 = 64,84 Proz. C und 0,183 g H_2O = 9,97 Proz. H.
1. 0,401 g Substanz gaben 0,625 g $BaSO_4$ = 21,41 Proz. S.
2. 0,411 g „ „ 0,651 g $BaSO_4$ = 21,75 „ S.

Durchschnittswerte:	65,00 Proz.	C
	10,05 „	H
	21,58 „	S
	3,37 „	O
	100,00 Proz.	

Rohöl II. Sendung.

1. 0,1936 g Substanz gaben 0,4442 g CO_2 = 62,58 Proz. C und 0,1632 g H_2O = 9,37 Proz. H.
2. 0,1822 g Substanz gaben 0,4160 g CO_2 = 62,32 Proz. C und 0,1522 g H_2O = 9,28 Proz. H.
1. 0,324 g Substanz gaben 0,5901 g $BaSO_4$ = 25,01 Proz. S.
2. 0,346 g „ „ 0,672 g $BaSO_4$ = 25,43 „ S.

Durchschnittswerte:	62,45	Proz. C
	9,32	„ H
	25,22	„ S
	3,01	„ O
	100,00	Proz.

Vergleichen wir die gefundenen Prozentzahlen mit den Analysen von Hlasiwetz, so stimmen sie mit denselben besonders im Verhältnis vom Kohlenstoff zum Wasserstoff überein. Auch er macht die Beobachtung, dafs Öle verschiedener Bereitung eine verschiedene prozentische Zusammensetzung haben; er findet (l. c. p. 34):

I.	II.	III.	IV.
67,13 C	64,24 C	65,46 C	69,27 Proz. C
10,48 H	9,55 H	9,09 H	10,42 „ H
22,37 S	25,37 S	25,43 S	20,17 „ S.

No. IV ist abgedunstetes Öl, im Glaskolben destilliert. Die von Hlasiwetz für verschiedene Öle gefundenen Prozentzahlen weichen mehr unter einander ab als die meinigen. Er hat sich die gröfste Mühe gegeben, Formeln für obige Öle aufzustellen, um namentlich die grofsen Schwankungen im Wasserstoffgehalt zu erklären; nach meinen Resultaten sind obige Differenzen jedoch aus anderen Gründen herzuleiten. Da es Hlasiwetz nicht gelang, eine Trennung der näheren Bestandteile herbeizuführen, stellte er auf Grund obiger Analysen und sonstiger zahlreicher Beobachtungen die Ansicht auf, dafs hier Hexenylsulfid, $(C_6H_{11})_2S$, und Hexenyldisulfid, $(C_6H_{11})_2S_2$, vorlägen, und zwar wiegt in dem einen Öle dieser, in dem anderen jener Körper vor. Man erhält auch in der That, wenn man sich der Mühe unterzieht, die arithmetischen Mittel der für genannte Körper nötigen Zahlenwerte auszurechnen, Zahlen, welche mit den gefundenen übereinstimmen oder ihnen doch sehr nahe kommen.

Die Oxydationsversuche führten zu folgendem Ergebnis. Hlasiwetz führt an, dafs man Valeriansäure, ferner niedrigere Fettsäuren, sowie

Oxalsäure, Kohlensäure und Schwefelsäure erhalte; bei Flückiger findet man noch die Angabe, dafs bei vorsichtiger Oxydation eine Sulfonsäure, welche aber sehr zerfliefslich ist, erhalten wird. Aus der Valeriansäure schlofs Hlasiwetz zurück auf das ungesättigte Radikal Hexenyl. Da aber ein Gemenge mehrerer Körper im Rohöl vorliegt, sind die Schlüsse, welche man aus der Oxydation für die Zusammensetzung des Öles ziehen kann, sehr unsichere. Ich will nur die Oxydation in alkalischer Kaliumpermanganatlösung anführen. Filtriert man von dem Manganniederschlage ab, übersättigt mit Phosphorsäure und destilliert mit Wasserdämpfen über, so erhält man aufser niedrigen Fettsäuren eine Säure, welche beim Stehen der Flüssigkeit herauskrystallisiert. Schüttelt man sie mit Äther aus, so erweist sich dieselbe nach Verdunstung des letzteren unter dem Mikroskop als aus Prismen mit aufgesetzten Oktaederflächen bestehend. Eine Verbrennung weist darauf hin, dafs eine ungesättigte Säure, wahrscheinlich Angelikasäure, vorliegt.

Die Metalle der Alkalien rufen in dem Rohöl, wie auch Hlasiwetz fand, eine Gasentwickelung hervor: aber selbst bei einer sehr langen Einwirkung gelingt es nicht, zu einem bestimmten Endresultat zu gelangen. Ändert man aber den Versuch dahin ab, dafs man Kalium unter vermindertem Luftdruck einwirken läfst, so gelangt man sehr wohl zu einem Endziele, indem die Gasentwickelung aufhört. Nimmt man Natrium statt Kalium, so findet ebenfalls eine Gasentwickelung statt, jedoch bedeckt sich die Oberfläche des Metalls sehr bald mit einer organischen Verbindung, so dafs nicht mehr neue Mengen des Natriums zur Einwirkung gelangen können, während das Kalium, auf ca. 60° erhitzt, anfängt zu schmelzen und immer wieder neue Flächen des Metalls mit dem Öl in Berührung treten können. Hat man das Kalium lange genug einwirken lassen und findet keine Gasentwickelung mehr statt, so destilliert man ab; es geht ein durchaus farbloses ätherisches Öl über, und zwar beginnt bei 9 mm Druck das Öl bei ca. 50° zu sieden; der letzte Tropfen destilliert bei ca. 130° über. Diese ganz bedeutende Differenz im Siedepunkt deutet darauf hin, dafs ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen chemischen Verbindungen vorliegt. Da aber auch dieses Öl immer noch Spuren von Schwefel enthält, so versprach auch diese Behandlung des Rohöles mit Kalium keine volle Klarheit über die wahre Zusammensetzung zu verschaffen, jedoch wird sie den auf anderem Wege erhaltenen Resultaten zum Beweise dienen.

Das Rohöl giebt Niederschläge mit den alkoholischen Lösungen von Quecksilber-, Gold-, Platinchlorid u. s. w., mit denen sich Hlasiwetz sehr genau beschäftigt hat.

Aus der Zusammensetzung des Rohöles, aus allen seinen bisher angegebenen Reaktionen geht mit Bestimmtheit hervor, dafs ein Gemenge von mehr als zwei Verbindungen im *Asa foetida*-Öl vorhanden sein mufs. Es liegt nahe, dieselben durch fraktionierte Destillation zu trennen, jedoch sind alle früheren Versuche, das Öl zu destillieren, gescheitert. Erhitzt man das Öl, so fängt es bei ca. 140° an zu kochen, indem gleichzeitig Zersetzung eintritt, welche sich durch reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff kundgiebt. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine geringe Zersetzung des Öles unter Schwefelwasserstoffentwickelung statt, wodurch einiges Licht auf die Natur der schwefelhaltigen Bestandteile fällt. Die Zersetzung des Öles bei der Destillation konnte nur auf die hohe Temperatur und auf die gleichzeitige Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zurückzuführen sein. Um beide Ursachen auszuschliefsen, versuchte ich, bei vermindertem Luftdruck zu arbeiten. In der That gelang es mir, bei sehr vermindertem Druck und vorsichtigem Erhitzen das Öl vollständig durch Destillation überzutreiben. Das überaus lästige Stofsen läfst sich im vorliegenden Fall nur vermeiden, wenn man trockenen Bimsstein in das Öl wirft und zum ganz allmählichen Erhitzen ein Ölbad anwendet. Bei ca. 48°, wenn das Ölbad aufsen ca. 104° zeigt, gehen die ersten Anteile über; das Thermometer steigt innen dann bei weiterem Erhitzen bis ca. 165°. Nur ganz geringe Mengen bleiben im Kolben zurück, zähflüssig, dunkelbraun und von widerlichem Geruch. Die Destillation und das Steigen des Thermometers findet ganz allmählich statt, ohne dafs man angeben könnte, wo der Siedepunkt eines Bestandteils liegt. Dieses allmähliche Steigen des Thermometers ist ferner ein sicheres Zeichen dafür, dafs mehrere Körper im Rohöl vorhanden sein müssen. Die Prozentverhältnisse, wie die Anteile bei der erstmaligen Destillation übergehen, sind folgende: bis ca. 77° gehen ca. 13 Proz. über, 77 bis 105° ca. 45 Proz., 105 bis 135° ca. 22 Proz., schliefslich bis ca. 165° der Rest ca. 18 Proz., 2 Proz. gehen durch Destillation und als ganz geringer Rückstand verloren. Da man jedoch durch eine einmalige Rektifikation eine Trennung der Bestandteile unmöglich herbeiführen kann, so mufsten die Anteile einer öfteren Rektifikation unterworfen werden, bis sich gröfsere Mengen innerhalb bestimmter Temperaturintervalle ansammelten. Nach einer

zehnmaligen Fraktionierung lassen sich bei 9 mm Druck die Destillate I. bis 65°, II. 80 bis 85°, III. 120 bis 130°, IV. 133 bis 145° als Hauptmengen auffangen; durch eine öftere Rektifikation läfst sich eine weitere Trennung nicht herbeiführen, sondern diese vier Anteile sieden konstant innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen. Die zwischen diesen einzelnen Anteilen übergehenden Mengen sind nur äufserst gering und stellen ein Gemenge der nächst niederen und nächst höheren Fraktion dar, wie sich durch mannigfache Elementaranalysen herausgestellt hat. Alle vier Anteile sind mehr oder weniger gelb gefärbt, der erste hellgelb, der letzte braungelb von eigentümlicher Mifsfarbe. Es liegen jedoch in den Fraktionen keine einheitlichen Verbindungen vor; erst die verschiedensten Behandlungsweisen der einzelnen Fraktionen lassen erkennen, wie sie zusammengesetzt sind. In den vier Fraktionen, welche alle Schwefel enthalten, ist je ein Hauptteil des Rohöles der *Asa foetida* enthalten.

Fraktion bis 65°.

Diese Fraktion ist lichtgelb, von reinem *Asa foetida*-Geruch und spezifisch bedeutend leichter als das Rohöl. Was schon von dem Rohöl galt, dafs Öle verschiedener Bereitung verschiedene Abweichungen zeigen, gilt auch von den einzelnen Fraktionen, und namentlich von der I. Fraktion. Das spezifische Gewicht der I. Fraktion der I. Sendung ist = 0,9188 bei 15° C.; das der I. Fraktion der II. Sendung = 0,8862 bei 15° C.

Die chemischen Reaktionen der I. Fraktion sind im wesentlichen dieselben, wie diejenigen des Rohöles: Oxydationsversuche geben dieselben Resultate, Kalium wirkt ein, ebenso treten mit alkoholischen Lösungen gewisser Salze Niederschläge auf. Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Schwefel.

Analyse der I. Fraktion des Rohöles I. Sendung.

1. 0,1904 g Substanz gaben 0,4791 g CO_2 = 68,62 Proz. C und 0,1692 g H_2O = 9,88 Proz. H.
2. 0,1745 g Substanz gaben 0,4375 g CO_2 = 68,38 Proz. C und 0,1743 g H_2O = 9,74 Proz. H.
1. 0,3610 g Substanz gaben 0,568 g $BaSO_4$ = 21,61 Proz. S.

Durchschnittswerte:	68,50	Proz. C
	9,81	„ H
	21,61	„ S
	99,92	Proz.

Analyse der I. Fraktion des Rohöles II. Sendung.

1. 0,1452 g Substanz gaben 0,4182 g CO_2 = 78,55 Proz. C und 0,1430 g H_2O = 10,94 Proz. H.
2. 0,2172 g Substanz gaben 0,6247 g CO_2 = 78,44 Proz. C und 0,2123 g H_2O = 10,86 Proz. H.
1. 0,8010 g Substanz gaben 0,6023 g $BaSO_4$ = 10,33 Proz. S.

Durchschnittswerte:	78,50 Proz.	C
	10,90 „	H
	10,33 „	S
	99,73 Proz.	

Man erkennt aus Obigem wesentlich verschiedene Zahlen, und doch sind in beiden Ölen dieselben Bestandteile vorhanden, wenn auch in verschiedenen quantitativen Verhältnissen. Hlasiwetz hat dieselbe Fraktion erhalten, indem er vorsichtig aus dem Glaskolben abdunstete; auf diese Weise erhielt er nach seiner Meinung das reinste Öl, da er glaubte, die ersten Anteile müfsten die reinsten sein. Er fand 69,27 Proz. C; 10,42 Proz. H, 20,17 Proz. S.

Hexenylsulfid erfordert:

72,73 Proz. C 11,11 Proz. H 16,16 Proz. S.

Hexenyldisulfid erfordert:

62,61 Proz. C 9,56 Proz. H 27,83 Proz. S.

Der Zufall will nun, dafs diese beiden Körper in gewissen Prozentverhältnissen die von Hlasiwetz gefundenen Zahlen geben.

So oft nun die I. Fraktion der I. und II. Sendung für sich fraktioniert wurde, immer erhielt ich dieselben Prozentzahlen. Da aber der Siedepunkt durchaus nicht bei einem bestimmten Temperaturgrade lag, sondern bis 65° stieg, so war klar, dafs mindestens zwei Verbindungen vorhanden sein mufsten. Die eine von beiden mufs in dem Öl II. Sendung in gröfserer Menge vorhanden sein und sich durch gröfseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auszeichnen. Läfst man Kalium bei gewöhnlichem Druck auf die I. Fraktion einwirken, so gelangt man, wie früher, zu keinem Endresultat; der Schwefelgehalt nimmt wohl ab, aber stets bekommt man unerquickliche Zersetzungsprodukte, und die Gasentwicklung beginnt bei frischem Kaliumeintragen von neuem. Arbeitet man aber bei vermindertem Luftdruck, so ist die Einwirkung des Kaliums eine derartig energische, dafs man zu Anfang der Reaktion stark kühlen

mufs. Durch diese Art der Behandlung der I. Fraktion mit Kalium ist man imstande, den Hauptbestandteil, ein Terpen derselben, herauszutrennen.

Abscheidung und Eigenschaften des Terpens.

Man bringt Kalium in platten Stückchen in das Öl der I. Fraktion, welches sich in einem Siedekölbchen mit recht langem Halse befindet, und evakuiert den Destillationsapparat bis auf 9 mm Druck. Um die Reaktion nicht zu heftig werden zu lassen — da durch die freiwerdende Reaktionswärme sehr bald Sieden der Flüssigkeit eintreten würde —, kühlt man das Siedekölbchen anfangs stark ab. Das Kalium bedeckt sich nach einigen Stunden mit einer braunen Schicht, und man mufs alsdann allmählich erwärmen bis zum Schmelzpunkt des Kaliums. Es tritt nun nach abermals einigen Stunden ein Zeitpunkt ein, wo die Gasentwickelung aufhört und das geschmolzene blanke Metall ohne Einwirkung ist. Jetzt destilliert man schnell ab; es geht ein durchaus farbloses ätherisches Öl bei 48 bis 56° über.

Die erhaltene farblose Fraktion ist stark lichtbrechend, zeigt einen äufserst lieblichen Geruch; sie ist spezifisch bedeutend leichter als das Rohöl und als alle Fraktionen; p. sp. bei 10° C. 0,8602. Kalium ist ohne Einwirkung, die alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$, $PtCl_4$ u. s. w. geben keine Niederschläge. Die qualitative Prüfung ergab nur ganz geringe Spuren von Schwefel. Es erwies sich der Körper, der Analyse nach, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend.

0,1826 g Substanz gaben 0,5888 g CO_2 = 87,94 Proz. C und 0,1928 g H_2O = 11,73 Proz. H.

Sieht man von der geringen Menge Schwefel ab, der ja nur als geringe Verunreinigung vorhanden sein kann, so führt die Analyse auf die Elementarformel $(C_5H_8)_n$, welche erfordert 88,24 Proz. C und 11,76 Proz. H.

Die Dampfdichtebestimmungen ergaben Werte, welche die Molekulargröfse 138 und 139 erforderten; mithin haben wir es mit einem Körper $C_{10}H_{16}$ (Molekulargröfse = 136), also einem Terpen zu thun. Obiger Siedepunkt bei 9 mm, welcher einem Siedepunkt von etwa 160 bis 170° bei gewöhnlichem Druck entsprechen würde, stimmt überein mit dem Siedepunkt anderer Terpene.

Es ist die Frage, ob das Terpen als solches im Rohöl enthalten, oder ob es erst durch die Behandlung mit Kalium aus einer anderen

Verbindung entstanden ist. Dafs das Terpen als solches vorhanden ist, dafür spricht der gleiche Siedepunkt mit der I. Fraktion; ferner könnte es nur der Analysen der I. Fraktion wegen aus einem schwefelhaltigen Körper entstanden sein; der Siedepunkt desselben müfste dann aber bedeutend höher liegen als jener der ersten Fraktion. Vor allen Dingen ist aber die optische Eigenschaft der I. Fraktion und des Terpens entscheidend. Das Rohöl ist, wie wir wissen, linksdrehend; das Terpen aber, welches durch die Behandlung mit Kalium erhalten wurde, dreht, wie Fraktion I, aber in noch weit höherem Mafse rechts, und zwar ist die optische Aktivität der Fraktion I wiederum das arithmetische Mittel der optischen Aktivität des rechtsdrehenden Terpens und des linksdrehenden nächst höher siedenden schwefelhaltigen Bestandteils, welcher mit den Dämpfen des Terpens im Vakuum trotz der sorgfältigsten Rektifikation übergerissen wird. Die I. Fraktion der II. Sendung dreht bei 100 mm Säulenlänge $21^0\ 14'$ rechts; die I. Fraktion der I. Sendung dreht weniger rechts, und zwar $10^0\ 30'$, da sie weniger Terpen enthält. Das reine Terpen dreht ca. $32^0\ 30'$ rechts; es ist jedoch dieses Terpen kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus zwei isomeren Terpenen.

Durch die Abscheidung dieser Terpene sind die grofsen Schwierigkeiten, die in der Zusammensetzung der I. Fraktion verschiedener Rohöle entgegentraten, zu erklären und zu beseitigen. In dem Rohöl der I. Sendung ist bedeutend weniger Terpen vorhanden, als in dem Rohöl der II. Sendung. Nach meiner Berechnung durch genaue Wägungen sind von dem Terpen in dem Rohöl I. Sendung ca. 6 Proz. vorhanden, in dem der II. Sendung ca. 8 Proz. Bei dieser verhältnismäfsig geringen Menge wird das Terpen, namentlich da der Siedepunkt der nächst höher siedenden Substanz nicht bedeutend höher liegt, bei der Destillation schon immer Bestandteile der letzteren mit hinübernehmen; man kann fraktionieren, so oft man will, man wird nie ein nur annähernd reines Terpen erhalten. Dadurch, dafs terpenartige Körper im Rohöl der *Asa foetida* nachgewiesen sind, ist die scheinbare Ausnahmestellung dieses Harzes von ihm so nahe verwandten Harzen, wie Galbanum, Ammoniacum u. s. w., welche Terpene enthalten, aufgehoben. Ferner sind die oben angegebenen Prozentzahlen des von Hlasiwetz abgedunsteten Öles erklärt; durch den hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt liefs er sich verleiten, das Hexenylsulfid anzunehmen. Durch die Anwesenheit des Terpens ist ferner der veränderte aromatische

Geruch erklärt, welchen man bei der Behandlung des Rohöles mit Kalium, mit Kali, Bleioxyd u. s. w., so vielfach erhalten hat.

Durch folgenden Versuch läfst sich die Anwesenheit des Terpens im Rohöl und in der I. Fraktion direkt nachweisen. Wie schon erwähnt, geben alle Fraktionen mit alkoholischem Quecksilberchlorid weifse Niederschläge der verschiedensten Zusammensetzung; auch die I. Fraktion giebt diese Niederschläge. Läfst man nun alkoholische Quecksilberchloridlösung verschiedene Male auf die I. Fraktion einwirken, so wird allmählich der schwefelhaltige Bestandteil vollständig entzogen; destilliert man dann ab, entfernt Alkohol und Wasser, so geht bei abermaliger Destillation ein Öl über, welches durch seinen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt unzweifelhaft als ein Terpen anzusprechen ist, und welches aus der Behandlung der I. Fraktion mit Quecksilberchlorid allein übrig geblieben ist.

Verbrennung:

0,1646 g Substanz gaben 0,5306 g CO_2 = 87,92 Proz. C und 0,1747 g H_2O = 11,79 Proz. H; Spuren von Schwefel.

Es ist nunmehr die Frage, zu welcher Klasse von Terpenen das vorliegende zu rechnen ist. Da diese Frage sich jedoch nach den vorläufigen Untersuchungen des vorliegenden Körpers nicht ganz genau feststellen läfst, so nenne ich ihn vorläufig „Ferulen“. Es traten, wie schon erwähnt wurde, bei der genauen Untersuchung des Körpers noch besondere Schwierigkeiten insofern hervor, als sich herausstellte, dafs trotz der geringen Menge des Terpens im Rohöl dasselbe kein einheitlicher Körper ist, sondern dafs dasselbe aus zwei Terpenen besteht, von denen das eine allerdings ganz bedeutend vorherrscht. Läfst man nämlich Brom in ätherischer Lösung auf das Terpen, welches ebenfalls in Äther gelöst ist, einwirken, so wird dasselbe lebhaft absorbiert; bei eintretender Gelbfärbung saugt man den Äther so schnell als möglich im Vakuum ab bis auf einen ganz geringen Rest und stellt denselben in eine Kältemischung. Alsbald entsteht ein geringer krystallinischer Niederschlag, welcher sich als ein festes Tetrabromid herausstellte; die Hauptmenge wurde jedoch nicht fest, sondern stellte ein öliges, nicht krystallisierendes Bromadditionsprodukt dar.

Analyse des festen Bromproduktes:

0,2522 g Substanz gaben 0,2451 g CO_2 = 26,50 Proz. C
und 0,0819 g H_2O = 3,61 „ H
69,89 „ Br
100,00 Proz.

$C_{10}H_{16}Br_4$ erfordert:

26,32	Proz. C
3,51	„ H
70,17	„ Br
100,00	Proz.

Es ist hiernach unzweifelhaft, dafs ein festes Tetrabromid in geringer Menge vorliegt. — Das flüssige Bromid ergab folgende Verbrennungswerte:

0,1891 g Substanz gaben 0,2815 g CO_2 =	40,60	Proz. C
und 0,0991 g H_2O =	5,82	„ H
	53,58	„ Br
	100,00	Proz.

Die Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2$ erfordert:

40,54	Proz. C
5,41	„ H
54,05	„ Br
100,00	Proz.

Dieses Terpen würde danach wahrscheinlich in die Pinengruppe zu stellen sein; ich habe es vorläufig als Ferulen bezeichnet, während jenes, welches das feste Bromid liefert, als Isoferulen benannt werden kann.

Dadurch, dafs zwei Terpene nachgewiesen wurden, erklärt sich auch die auffallende Erscheinung, dafs Fraktion I innerhalb eines verhältnismäfsig grofsen Temperaturzwischenraumes siedet. Weitere Derivate dieser Terpene konnten wegen Mangel an Material vorläufig nicht dargestellt werden, da die Heraustrennung äufserst schwierig ist und das Kilo Rohöl beim genauesten Arbeiten nur ca. 30 g Terpene giebt.

Über die Beimengung der Terpene in der I. Fraktion läfst sich mit Bestimmtheit sagen, dafs dieselbe Bestandteile enthält des nächst höher siedenden Anteils im Rohöl.

Da es gelang, durch Behandlung mit Kalium aus der I. Fraktion ein Terpen abzuscheiden, so mufs auch notwendigerweise ein Gleiches durch die Behandlung des Rohöles mit Kalium geschehen. Man mufs zu diesem Behufe mehrere Male im Vakuum vom Kalium abdestillieren und von neuem Kalium hinzufügen. Schliefslich erhält man, wie wir oben sahen, ein farbloses Destillat, welches von 50 bis 130° bei 9 mm Druck siedet. Die zuerst übergehenden Tropfen, welche die Terpene enthalten mufsten, wurden von mir analysiert; ich erhielt folgende Resultate:

Verbrennung:

0,1811 g Substanz gaben 0,5823 g CO_2 = 87,69 Proz. C und
0,1863 g H_2O = 11,43 Proz. H,

also unzweifelhaft ein Terpen.

Der ganz bedeutende Temperaturunterschied der Siedepunkte deutet darauf hin, dafs noch ein Körper in diesem farblosen Destillat, welches durch Behandlung des Rohöles mit Kalium erhalten wird, vorhanden sein mufs, und zwar liegt der Siedepunkt desselben bei ca. 120 bis 130°; es läfst sich dies daraus erkennen, dafs das Thermometer schnell von 60° bis auf 120°, und von hier ab bis 130° wieder allmählich steigt. Jedoch wäre diese Darstellung des hoch siedenden Anteils wegen der zu geringen Ausbeute sehr wenig zu empfehlen, zumal da sämtliche schwefelhaltigen Substanzen auf diese Weise verloren gehen. Man gewinnt den hoch siedenden Körper am besten aus der IV. Fraktion der Rohöle; ich beschreibe dieselbe und ihre Bestandteile vor den übrigen, weil sie sich in ihrer Zusammensetzung an die erste anreiht.

Zusammensetzung der IV. Fraktion; Siedepunkt 133 bis 145° 9 mm.

Destilliert man das Rohöl der *Asa foetida* bei 9 mm Druck, so gehen bis 65° Öle über, welche höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zeigen als das Rohöl; sodann folgen Öle bis 130°, welche geringeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zeigen als das Rohöl; von 130° ab nimmt derselbe jedoch wieder zu. Bis zu dieser zuletzt genannten Temperatur gehen Öle über, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel enthalten. Von 130° ab destillieren Öle über, welche zähflüssiger sind als alle vorhergehenden Fraktionen, einen bedeutend angenehmeren Geruch zeigen, und welche vor allen Dingen neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel noch Sauerstoff enthalten. Diese über 130° übergehenden Anteile sind es, welche den Sauerstoffgehalt des Rohöles bedingen. Destillat von 130 bis 148° des Rohöles II. Sendung zeigte folgende Zusammensetzung:

0,2374 g gaben 0,6675 g CO_2	= 76,69 Proz.	C
und 0,2242 g H_2O	= 10,45 „	H
0,3360 g gaben 0,1350 g $BaSO_4$	= 5,49 „	S
	7,37 „	O
	100,00 Proz.	

Ein Destillat des Rohöles I. Sendung 130 bis 148° gab verbrannt folgende Resultate:

0,2470 g gaben 0,6975 g CO_2	= 77,02 Proz.	C
und 0,2420 g H_2O	= 10,89 „	H
0,345 g gaben 0,121 g $BaSO_4$	= 4,82 „	S
	7,27 „	O
	100,00 Proz.	

Es sind dies analysierte Destillate, welche nach fünfmaligem Fraktionieren erhalten wurden; setzt man das Fraktionieren fort, so erhält man schliefslich eine Fraktion, welche konstant bei 133 bis 145° siedet, welche konstant dieselbe Zusammensetzung hat, und welche nur deshalb in diesem weiten Temperaturintervall siedet, weil sie neben dem Hauptbestandteil eine geringe Menge einer schwefelhaltigen Substanz enthält, welche sich durch bloſses Fraktionieren nicht heraustrennen läſst.

Dieselbe Fraktion erhält man von derselben prozentischen Zusammensetzung, wenn man das Rohöl der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck unterwirft; jedoch ist die Ausbeute auf diesem Wege eine äufserst geringe. Destilliert man nämlich das Rohöl bei gewöhnlichem Druck, so tritt bei 140°, wie oben erwähnt wurde, lebhafte Gasentwickelung ein, und ein Teil des Rohöles zersetzt sich vollständig unter Entwickelung abscheulich riechender Gase; ist diese Zersetzung eingetreten, dann steigt das Thermometer schnell bis ca. 268°, und von da ab geht ein schwerflüssiges Öl über, welches eine prachtvoll dunkelblaue Farbe besitzt; dieselbe Erscheinung giebt auch Flückiger in seiner Pharmakognosie an; jedoch ist die Ausbeute äufserst gering; ich konnte nur durch eine Verbrennung die gleiche Zusammensetzung mit der Fraktion 133 bis 145° bei 9 mm konstatieren:

0,251 g gaben verbrannt 0,706 g CO_2 = 76,71 Proz. C und 0,245 g H_2O = 10,84 Proz. H.

Aufserdem konnte die Anwesenheit von geringen Mengen Schwefel nachgewiesen werden.

Die Fraktion 133 bis 145° zeigt dunkelbraune Farbe, ist zähflüssig und hat nicht den unangenehmen Geruch der *Asa foetida;* spezifisch ist sie leichter als das Wasser und leichter als das Rohöl; p. sp. bei 22° C. = 0,9639. Auch diese Fraktion erweist sich optisch aktiv, und zwar dreht sie bei 100 mm Säulenlänge ca. 16° links.

Analysen:

1. 0,2482 g Substanz gaben 0,7142 g CO_2 = 78,47 Proz. C und 0,2422 g H_2O = 10,84 Proz. H. Spuren von S.
2. 0,2173 g Substanz gaben 0,6241 g CO_2 = 78,33 Proz. C und 0,2110 g H_2O = 10,74 Proz. H. Spuren von S.

Aus der ersten Verbrennung berechnet sich ein Gehalt von 10,69 Proz. O, aus der zweiten Verbrennung von 10,93 Proz. O. Da jedoch Spuren von Schwefel vorhanden waren, konnte ich nicht ohne weiteres auf die Konstitution der Verbindung schliefsen.

Im allgemeinen ist dieses zähflüssige Destillat chemisch ziemlich indifferent und giebt sehr wenige wohl charakterisierte Derivate. Die Haloide werden addiert und wirken gleichzeitig substituierend, jedoch ist es nicht möglich, ein einheitliches Derivat zu isolieren. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, auf folgende Weise eine einheitliche Verbindung darzustellen.

Läfst man nämlich Kalium oder Natrium — in diesem Falle ist Natrium wegen der hohen Temperatur bei der Einwirkung anzuwenden — einwirken, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein; destilliert man, nachdem die Einwirkung nachgelassen hat, ab, so erhält man ein fast farbloses Öl von folgender Zusammensetzung:

0,1709 g Substanz gaben 0,5315 g CO_2 = 85,27 Proz. C
und 0,1800 g H_2O = 11,76 „ H
2,97 „ O
100,00 Proz.

Schwefel konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Natrium wirkte also Schwefel und Sauerstoff entziehend. Das spez. Gewicht hatte auch abgenommen und betrug 0,9275 bei 15° C. Läfst man nun von neuem Natrium einwirken, so tritt abermals Einwirkung ein; hat man diese Einwirkung mehrere Tage immer im Vakuum vor sich gehen lassen, so gelangt man endlich zu dem Produkt, auf welches Natrium ohne jede Einwirkung bleibt. Destilliert man nun schnell ab, so geht ein durchaus farbloses Öl über, welches bedeutend weniger zähflüssig ist, dessen Siedepunkt bei ca. 123° bei 9 mm Druck liegt.

Sesquiterpen Siedepunkt 123° bei 9 mm.

Es besitzt das Destillat einen äufserst angenehmen Geruch nach Lavendel und ist spezifisch bedeutend leichter als Fraktion IV 133 bis 145°; p. sp. = 0,9241 bei 15° C.

Verbrennungen:

1. 0,2072 g gaben 0,6682 g CO_2	= 87,95 Proz. C	
und 0,2220 g H_2O	= 11,90 „ H	
	99,95 Proz.	
2. 0,2041 g gaben 0,6563 g CO_2	= 87,70 Proz. C	
und 0,2201 g H_2O	= 11,98 „ H	
	99,68 Proz.	

Man erkennt, dafs nur ein Kohlenwasserstoff vorhanden sein kann, dafs durch die Behandlung mit Natrium sämtlicher Schwefel und Sauerstoff weggenommen ist.

Die Formel $(C_5H_8)_n$ erfordert:

88,24 Proz. C
11,76 „ H
100,00 Proz.

Ich erhielt in zwei Dampfdichtebestimmungen d = 6,8 und d = 6,9, $C_{15}H_{24}$ erfordert 6,75. Unzweifelhaft liegt nach den Analysen und den Dampfdichtebestimmungen ein Sesquiterpen vor. Vollkommen stimmt mit den übrigen bis jetzt bekannten Sesquiterpenen der Siedepunkt, der bei gewöhnlichem Druck bei 256° liegt, das spezifische Gewicht, kurzum das ganze physikalische Verhalten überein.

Es sind von anderen Forschern, so von Kachler, aus den hochsiedenden Anteilen des Kamillenöles, des Galbanumöles ebenfalls Kohlenwasserstoffe erhalten worden; Kachler schreibt ihnen die Zusammensetzung $C_{30}H_{48}$ zu. Da jedoch der Siedepunkt dieses farblosen Kohlenwasserstoffs mit jenem von mir aus der *Asa foetida* gewonnenen übereinstimmt, so ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dafs auch dem von Kachler gefundenen eine geringere Molekulargröfse zukommt.

Löst man den Kohlenwasserstoff in Äther auf und läfst Bromdampf hinzutreten, so färbt sich ersterer schön blau. Flückiger giebt in der Pharmakognosie eine Reaktion mit dem Rohöl an, indem er eine violettrote Reaktion bekommt, wenn er zu Asantöl, welches auf Wasser ausgebreitet wurde, Brom hinzutreten läfst. Verfährt man auf gleiche Weise wie Flückiger mit der Fraktion 133 bis 145°, so erhält man eine violettrote Reaktion; es scheint also hauptsächlich dieser Fraktion die Fähigkeit, diese Färbung zu geben, zuzukommen.

Für die Zugehörigkeit des erhaltenen Kohlenwasserstoffs zu den Sesquiterpenen ist sein Verhalten gegen Salzsäure entscheidend. Leitet

man in eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs Salzsäure, läfst dieselbe verdunsten, so scheiden sich Krystalle eines Hydrochlorids von folgender Zusammensetzung aus:

0,1791 g gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt: 0,4312 g CO_2 = 65,66 Proz. C und 0,1591 g H_2O = 9,87 Proz. H.
Die Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$ würde erfordern: 65,22 Proz. C, 9,42 Proz. H.

Aufserdem weist der Schmelzpunkt von 116° darauf hin, dafs ein Dihydrochlorid eines Sesquiterpens vorliegt; den von Oglialoro und Wallach angegebenen Schmelzpunkt des mit Sesquiterpen, welches aus verschiedenen Ölen dargestellt wurde, erhaltenen Dihydrochlorids finden wir bei 117 bis 118° angegeben.

Es fragt sich nun, wie die Bildung eines Kohlenwasserstoffs aus der Fraktion 133 bis 145° zu erklären ist. Dafs der Kohlenwasserstoff in der Fraktion nicht als solcher vorhanden sein kann, dafür spricht einmal die chemische Zusammensetzung der Fraktion, sodann aber vor allen Dingen der Siedepunkt. Denn während die Fraktion bei 9 mm zwischen 133 und 145° siedet, destilliert der Kohlenwasserstoff schon bei 123°. Es mufs demnach letzterer durch Reduktion mit Natrium, und zwar aus der sauerstoffhaltigen Verbindung, da Schwefel nur in Spuren nachgewiesen werden konnte, entstanden sein.

Wie wir sahen, ergaben die Analysen

1. 78,47 Proz. C
2. 78,33 „ C
} Mittel 78,40 Proz. C und

1. 10,84 Proz. H
2. 10,74 „ H
} Mittel 10,79.

Nehmen wir den Rest als Sauerstoff an, indem wir die Spuren Schwefel vernachlässigen, so erhält man durch Berechnung die Formel $(C_{10}H_{16}O)_n$, welche erfordern würde:

78,95	Proz. C
10,525	„ H
10,525	„ O
100, 00	Proz.

Da Zersetzung der Verbindung bei hoher Temperatur eintritt, ergaben die angestellten Dampfdichten wegen der abweichenden Resultate keinen Aufschlufs über die wahre Molekulargröfse; jedenfalls aber mufs wegen des hohen Siedepunktes ein Multiplum angenommen werden.

Das aus der Formel $(C_{10}H_{16}O)_n$ sich ergebende Resultat ist, dafs wir es in vorliegender Fraktion mit einem Körper zu thun haben, welcher sich in dem Öl der *Asa foetida* von so hohem Kohlenstoffgehalt und bei einer so grofsen Schwefelmenge nicht vermuten liefs, welches aber in der Natur in anderen Ölen, wenn auch nur selten, und zwar in einer blauen oder grünen Modifikation vorkommt. Man hat diesen Ölen die verschiedensten Namen, wie Coerulin (Gladstone), Azulen (Piesse) gegeben; derartige Öle kommen vor im ätherischen Öl von *Valeriana officinalis* (Ber. XI, 452), *Artemisia Absynthium* (Ber. VI, 1210), *Matricaria Chamomilla* (Ber. IV, 37, 1871), *Artemisia nobilis L.*, *Resina guajaci peruviana vel aromatica* (L. Kopp, Archiv d. Pharm., Bd. 209, 193, (1876), *Arnica montana L.*, *Pimpinella nigra Wild.*, *Acorus Calamus L.*, *Asarum europaeum L.*, (Petersen), *Ferula Sumbul Hook.*, *Pelargonium roseum Wild.*, *Pogostemon Patchouli Pellet.*, im *Galbanum* und in *Achillea Millefolium L.* Man weifs jedoch über die Natur dieser Öle so gut wie nichts. Dafs sie alle konstant zusammengesetzt sind, läfst sich aus ihren Analysen annehmen. Wahrscheinlich geben sie, mit Natrium im Vakuum behandelt, dasselbe Zersetzungsprodukt, als ich erhalten habe. Dafs die blaue oder grüne Farbe vielleicht ein Zersetzungsprodukt ist und nicht zum Wesen des ganzen Öles gehört, geht daraus hervor, dafs bei kurzem Stehen an der Luft die blaue oder grüne Färbung verschwindet und in die braune übergeht, ebenso daraus, dafs bei der Destillation bei vermindertem Luftdruck diese Färbung gar nicht erst aufgetreten ist, indem der Sauerstoff der Luft und die hohe Temperatur mit ihren zersetzenden und polymerisierenden Wirkungskräften ausgeschlossen waren.

Die I. und IV. Fraktion enthalten der Hauptmenge nach Substanzen, welche schwefelfrei sind; die schwefelhaltigen Substanzen, welche der *Asa foetida* besonders ihren charakteristischen Geruch verleihen, befinden sich in der II. und III. Fraktion.

Zusammensetzung der II. Fraktion; Siedepunkt 80 bis 85° bei 9 mm.

Von allen Fraktionen siedet die vorliegende am konstantesten; sie zeigt stets dasselbe spezifische Gewicht und ist chemisch stets gleich zusammengesetzt, vorausgesetzt, dafs genügendes Fraktionieren stattfand. Von Farbe hellgelb, besitzt sie durchaus nicht den unangenehmen

Geruch des Rohöles, sondern erinnert an Zwiebeln und Knoblauch. Spezifisch ist die Fraktion leichter als Wasser und auch etwas leichter als das Rohöl; p. sp. = 0,9721 bei 15° C. Es kann ebensowenig wie das Rohöl durch Kältemittel zum Erstarren gebracht werden.

Interessant ist diese Fraktion durch ihr optisches Verhalten; es dürften äufserst wenige schwefelhaltige Öle bekannt sein, welche optisch aktiv sind. Vorliegende Fraktion lenkt den polarisierten Lichtstrahl noch mehr links ab als das Rohöl, und zwar bei 100 mm Säulenlänge 12° 30′ links. Es lag der Gedanke nahe, dafs die optische Aktivität vielleicht durch eine Beimischung einer anderen aktiven Substanz, also eventuell eines Kohlenwasserstoffs, bedingt sei, eine Annahme, welche allerdings wegen des Siedepunkts schon wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Aber fraktionierten wir vorliegende Fraktion und teilten sie in mehrere Teile, immer lagen Fraktionen vor von vollkommen gleichem spezifischen Gewicht, von vollkommen gleicher chemischer Zusammensetzung und von vollkommen gleichen optischen Eigenschaften, ein Beweis dafür, dafs die Fraktion durchaus homogen war.

Die chemischen Reaktionen decken sich im wesentlichen mit jenen des Rohöles. Sublimat, Gold- und Platinchlorid geben Niederschläge; die Haloide werden absorbiert unter Bildung wenig charakteristischer Verbindungen. Kalium und Natrium wirken äufserst lebhaft unter Gasentwickelung ein; fügt man neue Mengen Kalium hinzu, so beginnt die Gasentwickelung immer wieder, bis schliefslich sämmtliches Öl zersetzt ist.

Die qualitative und quantitative Analyse ergab aufser Kohlenstoff und Wasserstoff nur noch die Anwesenheit von Schwefel.

Verbrennungen und Schwefelbestimmungen:

1. 0,1557 g gaben 0,2962 g CO_2 = 51,89 Proz. C und 0,1230 g H_2O = 8,78 Proz. H.
2. 0,1611 g gaben 0,3077 g CO_2 = 52,09 Proz. C und 0,1268 g H_2O = 8,75 Proz. H.
3. 0,2877 g gaben 0,5472 g CO_2 = 51,87 Proz. C und 0,2170 g H_2O = 8,38 Proz. H.
4. 0,2152 g gaben 0,4118 g CO_2 = 52,14 Proz. C und 0,1632 g H_2O = 8,43 Proz. H.

Es sind dies Verbrennungen von der II. Fraktion beider Rohöle, welche also von ganz verschiedenem Rohmaterial stammen.

Schwefelbestimmungen:

1. 0,2865 g gaben 0,8306 g $BaSO_4$ = 39,67 Proz. S.
2. 0,2512 „ „ 0,7280 „ „ = 39,80 „ „

Es folgt aus diesen Analysen mit Bestimmtheit, dafs Sauerstoff nicht zugegen ist. Nehmen wir das Mittel von den angestellten Analysen, so erhalten wir:

52,00	Proz. C
8,58	„ H
39,73	„ S
100,31	Proz.

Es erfordern diese Zahlen die Formel $(C_{3.5}H_7S_1)_n$. Da das erste Glied dieser Reihe unmöglich ist, so kommt die Formel $C_7H_{14}S_2$ in Frage; es erfordert diese Formel folgende Werte:

51,85	Proz. C
8,64	„ H
39,51	„ S
100,00	Proz.

Es fallen diese Zahlen vollkommen mit den gefundenen zusammen. Die Dampfdichtebestimmungen lassen sich mit vorliegendem Öle ausführen, da das reine schwefelhaltige Öl sich bei gewöhnlichem Druck unter nur sehr geringer Zersetzung destillieren läfst, während das Rohöl dabei total zerstört wird. Die Dampfdichtebestimmungen ergaben: 1. 5,68 = 164 als Molekulargröfse. 2. 5,71 = 165 als Molekulargröfse. $C_7H_{14}S_2$ = 5,61 = 162 als Molekulargröfse.

Nach den Analysen und den Dampfdichtebestimmungen liegt also der Körper $C_7H_{14}S_2$ vor. Um jeden Zweifel an der Richtigkeit der Formel und an der Einheit der Substanz zu heben, wurde die Fraktion, wie schon erwähnt, in mehrere Teile fraktioniert; aber auch hier erhielt ich eine gleiche chemische Zusammensetzung und gleiche Werte bei den Dampfdichtebestimmungen. Der Siedepunkt liegt bei gewöhnlichem Druck bei ca. 210 bis 212°; es findet eine ganz geringe Zersetzung statt. — Dennoch mufste eine kleine Menge einer verunreinigenden Substanz vorhanden sein, da die Fraktion sich durch blofses Fraktionieren durchaus nicht farblos erhalten liefs, sondern immer gelblich gefärbt blieb.

Wendet man jedoch im Vakuum wenig Kalium an, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein, bis sämmtliches Kalium verzehrt ist; destilliert man nun schnell ab, so geht ein farbloses wasserklares ätherisches Öl

über, welches bei 9 mm Druck bei 83 bis 84° Siedepunkt vom ersten bis zum letzten Tropfen überdestilliert; das Öl zeigt durchaus die gleich Zusammensetzung.

Verbrennung:

0,1873 g gaben 0,3546 g CO_2 = 51,63 Proz. C und 0,1500 g H_2O = 8,89 Proz. H.

Man vermeide jedoch eine zu grofse Menge Kalium, da in diesem Falle eine andere Reaktion eintritt und ein wasserstoffreicheres Produkt gebildet wird; auch das spezifische Gewicht ist ein gleiches wie jenes der Fraktion. Es mufs demnach die färbende Substanz eine nur ganz geringe sein; läfst man das farblose Destillat in einem gut verschlossenen Gefäfs stehen, so hält es sich Jahre hindurch farblos, während es der Luft ausgesetzt sofort gelb wird.

Auch über Quecksilberoxyd und Zinkstaub, im Vakuum destilliert, wird die Fraktion farblos und ändert sich in ihrer Zusammensetzung nicht.

Nachdem die chemische Zusammensetzung des Öles ermittelt ist, bleibt die Frage der Konstitution zu erledigen. Die leichte Zersetzbarkeit der Substanz mit irgendeinem einwirkenden Körper bei gewöhnlichem Druck, ferner unsere geringe Kenntnis derartiger schwefelhaltiger Verbindungen erschwert den Einblick in die Konstitution ganz aufserordentlich.

Da nach der Dampfdichte 2 Atome Schwefel für die Molekel anzunehmen sind, war von vornherein die Klasse der Sulfide ausgeschlossen: gegen ein Monosulfid spricht auch das hohe spez. Gewicht von 0,9721. Es lag die Möglichkeit vor, dafs wir es mit einem Sulfhydrat zu thun haben könnten; für diese Auffassung spricht die Wasserstoffentwickelung bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium. Wenn aber ein Merkaptan vorhanden ist, so mufs auch Quecksilberoxyd unter Bildung eines Merkaptids einwirken. Aber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° ist eine Einwirkung wahrzunehmen; denn destilliert man nach stundenlangem Stehen von Öl mit Quecksilberoxyd im Vakuum ab, so zeigt das übergehende Öl nach wie vor dieselbe chemische Zusammensetzung und dieselben physikalischen Eigenschaften. — Gegen alkoholische Kalilauge verhält sich das Öl indifferent, nur äufserst geringe Menge Schwefelkalium bilden sich selbst beim Kochen; es ist daher auch jede esterartige Verbindung ausgeschlossen; und ebensowenig konnte ein Äther vorliegen, welcher sich vom Thioglykol ableitet, da auch diese sich durch Kalilauge spalten lassen.

Wenn nun aber alle diese Verbindungen ausgeschlossen sind, so bleibt unter den bekannten Körpern nur eine Klasse übrig anzunehmen, das ist die Klasse der Disulfide, wenn wir von einer ringförmigen Gruppierung der Elemente innerhalb der Molekel absehen. Bekannt sind aus der Fettreihe — die Benzolreihe ist von vornherein wegen des relativ hohen Wasserstoffgehalts ausgeschlossen — nur Disulfide, welche gesättigte Radikale besitzen; vorliegende Verbindung mufs aber, da sie der Reihe $C_nH_{2n}S_2$ angehört, ein gesättigtes und ein in die Allylreihe gehöriges besitzen. Die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. das spez. Gewicht und die Höhe des Siedepunktes, sprechen für eine derartiges Disulfid, wenn wir die bekannten gesättigten Disulfide in Betracht ziehen.

Als charakteristisch für die Disulfide müssen wir annehmen und finden wir auch überall angegeben, dafs dieselben durch reduzierende Mittel leicht in Monosulfide übergeführt werden. Kalium und Natrium, kräftige Reduktionsmittel, mufsten demnach vorliegendem Körper, wenn es ein Disulfid sein sollte, ein Atom Schwefel sehr leicht entziehen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern die Molekel wird unter Bildung von Schwefelkalium und Entwickelung von Wasserstoff vollkommen zersetzt, wie wir oben gesehen haben; es resultiert kein Monosulfid in nachweisbarer Menge. Es wurde das Verhalten von Äthyldisulfid Kalium gegenüber untersucht, aber auch hier konnte ich kein Monosulfid erhalten, sondern es trat Gasentwickelung und Zersetzung ein.

Nur Zinkstaub war imstande, ein Atom Schwefel glatt wegzunehmen und keine gröfseren Nebenreaktionen hervorzurufen. Mischt man reinen Zinkstaub, welcher so wenig als möglich Zinkoxyd enthalten mufs, innig mit dem Öl in einem Destillationskölbchen und erhitzt vorsichtig im Ölbade, läfst die Temperatur zwischen 130 und 150° längere Zeit konstant und destilliert nun schnell ab, so geht ein wenig gefärbtes Öl über, spezifisch bedeutend leichter als das Disulfid.

Verbrennung:

0,1875 g Öl gaben 0,4447 g CO_2	= 64,68 Proz. C
und 0,1843 g H_2O	= 10,92 „ H

Schwefelbestimmung nach Carius:

0,3135 g Öl gaben 0,5645 g $BaSO_4$	= 24,70 „ S
	100,30 Proz.

$C_7H_{14}S$ erfordert:

64,62 Proz.	C
10,77 „	H
24,61 „	S
100,00 Proz.	

Diese Reduktion mit Zinkstaub spricht dafür, dafs ein Disulfid vorliegt.

Unter 100° im Vakuum wirkt Zinkstaub nicht ein; ich versuchte diese Einwirkung, um den Sauerstoff der Luft fernzuhalten; aber bevor der Zinkstaub einwirken kann, destilliert das Disulfid unzersetzt über. — Untersucht man den Rückstand im Destillationskölbchen, so findet man aufser grofsen Mengen von Schwefelzink eine geringe Menge einer organischen Substanz, wahrscheinlich die Zinkverbindung eines Merkaptans; denn setzt man vorsichtig eine Säure hinzu, so entsteht neben Schwefelwasserstoff in geringer Menge ein Öl, welches bedeutend schwerer als Wasser ist und den fürchterlichen Geruch nach Merkaptan besitzt.

Aus den bisher angegebenen Reaktionen ist zu erkennen, eine wie geringe Reaktionsfähigkeit der vorliegende Körper besitzt zur Bildung charakteristischer Verbindungen, wie sofort tiefer gehende Veränderungen in der Molekel stattfinden. Deshalb gestatten uns auch die Oxydationsvorgänge nicht einen Einblick in die weitere Konstitution, einen Einblick in die Radikale des Disulfids. Wie schon Flückiger beobachtete, erhält man durch äufserst vorsichtige Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geringe Mengen einer Sulfonsäure, aber dieselbe ist sehr zerfliefslich und ebenso wie ihre Salze in reinem Zustande nicht fafsbar. Die Sulfonsäure ist aber ein weiterer Beweis für ein Disulfid. — Kaliumpermanganat giebt nur Schwefelsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und niedrige Fettsäuren.

Die optische Aktivität des Öles zwingt zu der Annahme, dafs das eine Radikal, entweder das gesättigte oder ungesättigte — beide zugleich ist nicht möglich, da nicht Kohlenstoffatome genug in der Molekel vorhanden sind — ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten mufs.

Quecksilberchlorid giebt in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung des Disulfids einen weifsen Niederschlag, welcher durch Wasserzusatz bedeutend vermehrt wird. Es ist dieser Niederschlag jedoch keine einheitliche Verbindung; kocht man ihn nämlich mit Alkohol aus, so geht eine geringe Menge in Lösung; sofort beim Erkalten krystallisiert sie in schönen Nadeln aus; getrocknet bildet der Niederschlag ein weifses Pulver und zeigt folgende Zusammensetzung:

Verbrennung mit chromsaurem Blei:

0,506 g gaben 0,2285 g CO_2	= 12,29 Proz.	C
und 0,091 g H_2O	= 1,80 „	H
0,4551 g gaben 0,368 g AgCl	= 20,00 „	Cl
0,399 g gaben 0,2755 g $BaSO_4$	= 9,49 „	S
	56,42 „	Hg
	100,00 Proz.	

Die Formel $C_7H_{14}S_2 . 2HgCl_2$ erfordert:

11,93 Proz.	C
1,99 „	H
56,82 „	Hg
20,17 „	Cl
9,09 „	S
100,00 Proz.	

Es stimmen die gefundenen Zahlen gut mit den berechneten überein. Aufser diesem einfachen Additionsprodukt mit 2 Molekeln Quecksilberchlorid entstehen noch Verbindungen, welche mehr Chlor und Quecksilber enthalten, doch nicht mehr im Verhältnis von Hg : Cl = 1 : 2, sondern sie enthalten mehr Atome Chlor. Jedoch war es nicht möglich, eine einheitliche Verbindung zu isolieren.

Analyse und Dampfdichten zwingen uns zur Annahme der Formel $C_7H_{14}S_2$; das Verhalten des Körpers gegen Zink, die Bildung der Verbindung $C_7H_{14}S$, zwingt ferner dazu, in diesem Körper $C_7H_{14}S_2$ ein Disulfid zu erblicken.

Es ist das Disulfid zu ungefähr 45 Proz. im Rohöl enthalten.

Aus diesen Analysen u. s. w. erhellt ferner, dafs, wenn auch Ähnlichkeit im Geruch zwischen *Asa foetida* und Knoblauch vorhanden ist, dennoch den chemischen und physikalischen Verhältnissen nach keine Übereinstimmung mit dem ätherischen Öl dieser Pflanze, in welchem Wertheim $C_6H_{10}S$, Allylsulfid, zuerst nachgewiesen hat, vorhanden ist. Abgesehen von der ganz verschiedenen prozentischen Zusammensetzung sprechen spez. Gewicht und Siedepunkt gegen das Vorkommen von Allylsulfid im Öl der *Asa foetida;* bei der Untersuchung des Knoblauch- und Zwiebelöles ergiebt sich, dafs allerdings Übereinstimmungen in der Zusammensetzung, wie im Geruch vorhanden sind, allerdings ganz andere, als wie man bisher angenommen hat.

Aufser diesem schwefelhaltigen Bestandteil $C_7H_{14}S_2$ ist noch ein zweiter schwefelhaltiger Hauptbestandteil im Rohöl der *Asa foetida* vorhanden, und zwar in der nächst höher siedenden Fraktion.

Zusammensetzung der III. Fraktion; Siedepunkt 120 bis 130° bei 9 mm.

Fraktioniert man im Vakuum das Rohöl bei 9 mm, so steigt das Thermometer bis 100° ziemlich gleichmäfsig, von 100 bis 120° steigt es sodann schneller, bis von 120° ab bis zum Schlufs der Destillation das Sieden ein ganz allmähliches bleibt; nach öfterem Fraktionieren tritt diese Erscheinung noch mehr hervor. Hierdurch ist schon angezeigt, dafs von 120° ab ein anderer Körper zu sieden beginnt; zahlreiche Analysen dieser Destillate haben diese Vermutung bestätigt. Namentlich wurde die Annahme einer zweiten schwefelhaltigen Substanz unterstützt durch die Bestimmung des spez. Gewichts. Während die Destillate unter 100° und über 130° stets leichter als Wasser sind, zeigen die Fraktionen 120 bis 130° stets ein gröfseres spez. Gewicht als Wasser. Die verhältnismäfsig grofse Temperaturdifferenz, innerhalb welcher diese Fraktion siedet, ist wiederum durch die Anwesenheit einer anderen Substanz zu erklären, welche nur in äufserst geringer Menge zugegen ist. Denn dafs die Substanz der Hauptsache nach homogen ist, geht daraus hervor, dafs, wenn die ganze Fraktion durch Destillation in zwei gleiche Teile zerlegt wird, beide Teile sowohl gleiche physikalische Eigenschaften, z. B. gleiches spez. Gewicht und gleiches optisches Drehungsvermögen, als auch gleiche chemische Eigenschaften, z. B. gleiche Elementarzusammensetzung, zeigen.

Die Fraktion ist goldgelb und von äufserst unangenehmem Geruch; der abscheuliche Geruch der *Asa foetida* rührt hauptsächlich von dieser Fraktion her; p. sp. = 1,0120 bei 15° C. Ebenso wie das Disulfid $C_7H_{14}S_{21}$, zeichnet sich auch diese Fraktion durch die Fähigkeit, den polarisierten Lichtstrahl nach links abzulenken, aus; sie lenkt bei 100 mm Säulenlänge 18° 30′ links ab. Eine so starke Drehung mufste der Substanz eigentümlich sein und konnte nicht aut die Anwesenheit einer Beimengung zurückzuführen sein.

Bei gewöhnlichem Druck läfst sich diese Fraktion nicht destillieren, sondern bei 250°, wo ungefähr ihr Siedepunkt liegen könnte, zersetzt sie sich unter Entwickelung abscheulich riechender Gase.

Kalium und Natrium wirken noch heftiger ein als auf die Verbindung $C_7H_{14}S_2$; es destilliert schliefslich nichts über, sondern sämtliches Öl ist unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Schwefelkalium und einer geringen Menge einer organischen Substanz total

zersetzt. — Die Analyse ergab, dafs der Körper nur aus Kohlenstoff, Schwefel und Wasserstoff besteht.

Verbrennungen:

1.	0,142 g gaben 0,3185 g CO_2	= 61,17 Proz. C
	und 0,1179 g H_2O	= 9,23 „ H
2.	0,1168 g gaben 0,2608 g CO_2	= 60,90 „ C
	und 0,0956 g H_2O	= 9,09 „ H
	0,2841 g gaben 0,6201 g $BaSO_4$	= 29,98 „ S

Durchschnittswerte:	61,03 Proz. C
	9,16 „ H
	29,98 „ S
	100,17 Proz.

Die Analysen führen zu der Formel $(C_{5,5}H_{10}S)_n$. Da das erste Glied dieser Reihe unmöglich ist, kommt der Körper $C_{11}H_{20}S_2$ in Frage; er erfordert:

	61,11 Proz. C
	9,26 „ H
	29,63 „ S
	100,00 Proz.

Die Dampfdichtebestimmungen mufsten in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden; gefunden:

	7,58 = 219 als Molekulargröfse
und	7,52 = 217 „ „
$C_{11}H_{20}S_2$ =	7,48 = 216 „ „

Da, wie wir oben sahen, die Fraktion 120 bis 130° konstant sein mufste, da ihre einzelnen Teile durchaus gleiche Eigenschaften zeigten, so liefs ich zur weiteren Aufklärung der Formel auch hier Zink einwirken. Es stellte sich heraus, dafs Zinkstaub imstande ist, ein Atom Schwefel mit Leichtigkeit zu entziehen. Man erhitzt das Öl am Rückflufskühler ca. 1 Stunde hindurch auf 150° und destilliert sodann ab. Es geht ein wenig gefärbtes Destillat über, welches leichter als Wasser ist und folgende prozentische Zusammensetzung aufweist:

1.	0,2363 g gaben 0,6212 g CO_2	= 71,70 Proz. C
	und 0,2291 g H_2O	= 10,77 „ H
2.	0,2261 g gaben 0,5923 g CO_2	= 71,44 „ C
	und 0,2301 g H_2O	= 10,86 „ H

Durchschnittswerte:	71,57 Proz.	C
	10,81 „	H
	17,62 „	S
	100,00 Proz.	

Der Körper $C_{11}H_{20}S_2$ verlangt:		
	71,74 Proz.	C
	10,86 „	H
	17,39 „	S
	100,00 Proz.	

Also mufs auch in diesem Falle ein Disulfid, und zwar $C_{11}H_{20}S_2$ in der Fraktion 120 bis 130°, vorliegen. Man erhält den Körper rein und farblos, wenn man die Fraktion mit einer geringen Menge Natrium behandelt und sodann abdestilliert; Siedepunkt bei 9 mm 126 bis 127°. Nimmt man einen Überschufs von Metall, so tritt so lebhafte Reaktion ein, dafs das Ganze zersetzt wird und eine Masse entsteht, welche, an atmosphärische Luft gebracht, sich entzündet und durchaus pyrophorische Eigenschaften zeigt, also Einfachschwefelmetall in äufserst fein zerteiltem Zustande enthalten mufs.

Mit alkoholischer Sublimatlösung entstehen ebenfalls Niederschläge, jedoch sind dieselben fast gar nicht in siedendem Alkohol löslich und auf keinem anderen Wege zu trennen; sie stellen ein Gemenge der verschiedensten Verbindungen dar.

Es sind jedoch im Rohöl der *Asa foetida* noch zwei andere Körper vorhanden, welche als schwefelhaltig sich erweisen und nur in äufserst geringer Menge auftreten. Der eine schliefst sich an das Disulfid $C_7H_{14}S_2$ im Siedepunkte an; er siedet nämlich von 92 bis 96° und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_8H_{16}S_2$; durch Reduktion mit Zinkstaub erhielt ich einen Körper aus ihm, welcher sich in seiner Zusammensetzung vollkommen mit jener des Monosulfids $C_8H_{16}S$ deckt.

Ferner siedet von 112 bis 115° ein Körper, der in seinen Analysen der Formel $C_{10}H_{18}S_2$ entspricht, jedoch konnte ich der geringen Menge wegen kein Reduktionsprodukt $C_{10}H_{18}S$ nachweisen, da die Reduktion mit Zinkstaub nie ganz glatt verläuft, sondern ein Teil des Öles zerstört wird, indem zinkhaltige organische Verbindungen entstehen.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Rohöl der *Asa foetida* ist in seiner Zusammensetzung nur geringen Schwankungen unterworfen; dunkelbraune Farbe; p. sp. bei

einem Rohöle bei 22° = 0,9843, bei dem anderen bei 12,5° C. = 0,9789. Optisch aktiv, lenkt es bei 100 mm Säulenlänge den polarisierten Lichtstrahl 9° 15′ links ab. Es läßt sich bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren, nur im Vakuum, Siedepunkt bei 9 mm Druck von 40 bis 165°. Enthält neben Kohlenstoff und Wasserstoff die Elemente Schwefel und Sauerstoff; giebt Niederschläge mit $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$. Enthält folgende Körper:

2. Ein Terpen $C_{10}H_{16}$, p. sp. = 0,8602 bei 10°; optisch aktiv: 32° 30′ rechts bei 100 mm Säulenlänge; wahrscheinlich identisch mit Pinen, bildet ein flüssiges Dibromadditionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$. Begleitet wird dieses Terpen von einer geringen Menge eines anderen, welches ein festes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, liefert. Enthalten sind diese Terpene in der I. Fraktion bis 65° und werden farblos daraus erhalten durch Behandeln derselben im Vakuum mit Kalium; zu 6 und 8 Proz. gefunden.

3. Disulfid $C_7H_{14}S_2$; Siedepunkt 83 bis 84°; p. sp. bei 15° C. = 0,9721; optisch aktiv, dreht es den polarisierten Lichtstrahl bei 100 mm Säulenlänge 12° 30′ links. Vollkommen farblos; wird durch Zinkstaub zu dem Monosulfid $C_7H_{14}S$ reduziert; $C_7H_{14}S_2$ enthält ein Radikal mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Giebt mit $HgCl_2$ den krystallinischen Niederschlag $C_7H_{14}S_2 . 2HgCl_2$. Ist enthalten im Rohöl zu 45 Proz., und zwar in Fraktion 80 bis 84°.

4. Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$; p. sp. bei 14° C. = 1,0121; Siedepunkt 126 bis 127° bei 9 mm; optisch aktiv dreht es 18° 30′ bei 100 mm Säulenlänge. Farbloses, leicht bewegliches Öl; gehört in die Allylreihe, 2 ungesättigte Radikale mit asymmetrischem Kohlenstoffatom. Durch Zinkstaub zum Monosulfid $C_{11}H_{20}S$ reduzierbar. Enthalten in der III. Fraktion 120 bis 130°, durch Behandlung mit wenig Natrium rein aus derselben abzuscheiden. Giebt mit $HgCl_2$ Niederschläge, die in siedendem Alkohol wenig löslich sind. Zu 20 Proz. im Rohöl enthalten.

5. Der schwefelfreie Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$; p. sp. bei 22° C. = 0,9639; Siedepunkt 133 bis 145° bei 9 mm; scharfer, nicht unangenehmer Geruch; optisch aktiv, dreht er die Polarisationsebene bei 100 mm Säulenlänge 16° links. Zu 20 Proz. ca. im Rohöl enthalten. Wesentlicher Bestandteil der IV. Fraktion 133 bis 145°. Identisch mit einem Körper, der in anderen ätherischen Ölen selten vorkommt, und zwar in einer blauen oder grünen Modifikation. Wird aus dem Rohöl der *Asa foetida* in blauer Modifikation erhalten beim Destillieren desselben unter gewöhnlichem Druck; Siedepunkt gegen 300°. — Durch Behandlung dieses Öles $(C_{10}H_{16}O)_n$ mit Natrium im Vakuum mehrere Tage hindurch entsteht

ein farbloses Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$; angenehm riechendes Öl. Siedepunkt 123° bei 9 mm Druck; p. sp. = 0,9241 bei 15° C. Bildet mit trockener Salzsäure das Hydrochlorid $C_{15}H_{24}2HCl$, welches bei 116° schmilzt. Identisch ist dieses Sesquiterpen mit dem Sesquiterpen, welches Wallach aus Cubebenöl u. s. w. isoliert hat. — Der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck liegt bei ca. 256°.

6. Aufserdem sind in dem Rohöl der *Asa foetida* noch geringe Mengen von zwei anderen chemischen Verbindungen enthalten, und zwar $C_8H_{16}S_2$, Siedepunkt 92 bis 96° bei 9 mm Druck; durch Zinkstaub zu dem Monosulfid $C_8H_{16}S$ reduzierbar. Ferner das Disulfid $C_{10}H_{18}S_2$, dessen Siedepunkt bei ca. 112 bis 116° liegt.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Poleck in Breslau ausgeführt; es sei mir gestattet, letzterem auch an dieser Stelle für das rege Interesse, welches er auch oben stehender Arbeit stets hat angedeihen lassen, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Greifswald, im Dezember 1890.

Mitteilung aus dem Laboratorium für experimentelle Pharmakologie zu Strafsburg i. E.

Über die giftigen Bestandteile des Timbós, eines brasilianischen Fischgiftes.

Von Dr. Franz Pfaff.

(Eingegangen den 12. XII. 1890.)

Die betäubende Wirkung mancher Pflanzen, wie *Taxus baccata*, auf Fische, wurde früher in Europa, als noch hiergegen keine gesetzlichen Vorschriften bestanden, praktisch verwertet. Diese Art des Fischfanges war auch in anderen Ländern bekannt, und sind in Indien hierzu wahrscheinlich[1] *Randia dimnetorum, Hydnocarpus inebrians* und auch die Frucht der *Anamirta* gebraucht worden. Die letzteren, die Samen von *Anamirta Cocculus* oder Kokkelskörner, waren wohl die erste derartige fremde Droge, die nach Europa eingeführt wurde.

[1] Pharmakogn. d. Pflanzenr. von F. A. Flückiger, II. Aufl., p. 826.

Später wurden noch mehrere solcher Drogen importiert, ferner lernten Forschungsreisende des öfteren neue Pflanzen kennen, die von den Eingeborenen ferner Erdteile zum Fischfang benutzt wurden. So auch Martius auf seiner Reise in Brasilien, die er in den Jahren 1817 bis 1820 ausführte. Er berichtet darüber in seiner Reisebeschreibung, II. Teil, p. 543:

„Timbó. *Paullinia pinnata L.* Von allen Paullinien, welche sich im allgemeinen durch scharfe und narkotische Eigenschaften auszeichnen, scheint diese Art die giftigste zu sein und namentlich in der Wurzel die starkwirkenden Stoffe zu enthalten. Man pflegt einen Absud der gequetschten Wurzel und Früchte in aufgedämmte Bäche zu gießen, um die Fische damit zu betäuben, welche dann mit den Händen gefangen werden können. Die Neger wissen daraus ein Gift zu bereiten, das sich durch den Geschmack nicht verrät, und sie sollen es nicht selten anwenden, ihre gehafsten Herren aus dem Weg zu räumen. Es wäre zu wünschen, dafs u. s. w. . . .“

Nach ihm hatten Bates,[1] Wallace[2] und andere Reisende Gelegenheit gehabt, die Anwendung des Timbós an Ort und Stelle zu beobachten und wohl auch im Notfalle zu erproben.[3] Auch Verfasser dieses lernte bei einem mehrjährigen Aufenthalt in Nordbrasilien das Timbó und seine Verwendung beim Fischfang kennen. Er sammelte eine gröfsere Menge der Pflanze, und nach Europa zurückgekehrt, versuchte er den giftigen Bestandteil derselben zu isolieren. Im folgenden soll über diese Versuche berichtet werden. Eine kurze Beschreibung der Pflanze, ihres Fundortes und der Verwendung beim Fischfang mögen vorher einen Platz hier finden.

Unter der Bezeichnung „Timbó“ gehen in Brasilien verschiedene Pflanzen, wie *Serjania cuspidata St. H.*, *Serjania lethalis* und *Paullinia pinnata* unter den Sapindaceen, *Tephrosia toxicaria* und *Physallis heterophylla* unter den Leguminosen, die alle als Fischgift Verwendung finden. Welcher von diesen Pflanzen ursprünglich der Name Timbó zu eigen war, wird sich wohl heute schwer entscheiden lassen, da mit dieser Bezeichnung von den Eingeborenen jetzt mehr oder weniger alle diejenigen Pflanzen belegt werden, mit denen man Fische betäuben kann.

---

[1] Bates, Der Naturforscher am Amazonenstrom (a. d. Engl.), p. 234.

[2] Wallace, A narrative of travels on the Amazon and Rio Negro, p. 212.

[3] Wallace l. c., p. 244.

Martius scheint nur die *Paullinia pinnata* als „Timbó“ kennen gelernt zu haben, brasilianische Botaniker hingegen behaupten, dafs das wirkliche Timbó die *Tephrosia toxicaria* sei. Leider war es mir beim Einsammeln nicht möglich gewesen, einer Blüte oder einer Frucht habhaft zu werden, um hierdurch eine nähere Bestimmung der Pflanze vornehmen zu können. Von kompetenter Seite wurde mit gröfster Freundlichkeit daher die botanische Bestimmung nur der mitgebrachten Wurzel, Äste und Blätter des Timbós in Angriff genommen und mir als vorläufiges Resultat mitgeteilt, dafs die betreffende Pflanze zu den Leguminosen gehöre. Eine detailliertere Klassifikation wurde liebenswürdig in Aussicht gestellt, und wird das Resultat an anderer Stelle mit der Beschreibung der pharmakologischen Untersuchung des aus dem Timbó dargestellten wirksamen Bestandteils veröffentlicht werden.

Das von mir verarbeitete Timbó habe ich bei Moura, einer kleinen Ansiedelung am rechten Ufer des Rio Negro, unweit der Einmündung des Rio branco in den letzteren, im Herbst 1888 gesammelt. Es kommt aber auch am Amazonas und Solimœs vor, und zwar ziemlich häufig, und wird von den Anwohnern dieser Flüsse aufser zum Fischfang auch als Heilmittel verwandt. Am Rio Negro wird es aber ausschliefslich nur als Fischgift gebraucht, und soll gerade diese Pflanze die stärksten Wirkungen hervorbringen, daher es auch vor den anderen Pflanzen mit gleichen Eigenschaften am meisten bevorzugt wird. Es ist eine Schlingpflanze (Liane) und wächst meist auf morastigen, oder doch während mehrerer Monate des Jahres überschwemmten Gegenden. Wie gewöhnlich bei solchen Pflanzen, ist das Wurzelsystem stark entwickelt. Es treibt seine nur fingerdicken Wurzelabzweigungen in einer Tiefe von 20 bis 30 cm unter der Oberfläche der Erde fünf und mehrere Meter weit. Die Rinde der Wurzel ist graubraun und sehr dünn. Das Timbó besitzt selten einen ganz kurzen oberirdischen Stamm, meist tritt Teilung in viele gleich dicke Zweige schon von der Wurzel aus ein. Die sich weit windenden Äste sind, wie die Wurzelstücke, im frischen Zustande sehr saftreich. Durchschnitten, entfliefst den Zweigen des öfteren eine trübe, milchige Flüssigkeit. Getrocknet, sind Wurzel und Aste äufserst leicht, porös und zeigen sehr deutlich die breiten Markstrahlen. Der Blattstiel ist nicht geflügelt und hat ganzrandige, meist fünf, selten sechs grofse Blattabschnitte.

Zum Fischfang gebrauchen die Eingeborenen gewöhnlich nur die Wurzeln, als die stärker wirkenden Teile der Pflanze, selten die Äste;

sie zerdrücken dieselben mit Wasser und gießen diesen Brei in möglichst ruhig stehende Gewässer. Dieselben werden dadurch in einem größeren Umkreise milchig getrübt. Nach Verlauf einer halben Stunde ungefähr kommen schon die ersten kleinen Fische an die Oberfläche des Wassers, deren Zahl und Größe sich jedoch schnell vermehrt. Die Fische, die anfangs noch mit weit geöffneten Kiemen herumschwimmen, oft die Seitenlage einnehmend, werden nach und nach ruhiger, betäubt, und können dann leicht mit einem Handnetz oder auch selbst mit der Hand gefangen werden. Gekocht oder sonstwie zubereitet, haben dieselben keinen Nachgeschmack.

Ich hatte ungefähr 20 kg Stamm und Äste (Trockengewicht) und 7 bis 8 kg Wurzeln gesammelt, letztere jedoch nicht getrocknet, sondern in frischem Zustande grob zerschnitten und, da mir, wie sich später erwies, allerdings fälschlich, berichtet worden war, daß das Timbó beim Trocknen unwirksam würde, mit verdünntem Alkohol (Branntwein aus Zuckerrohr) in einer großen Korbflasche übergossen und so zum Transport vorbereitet.

Durch Vorversuche an Fischen, Fröschen und Kaninchen konstatierte ich hier vorerst, daß das Timbó, auch das getrocknete, im Verlaufe eines Jahres nicht unwirksam geworden war. Zur Isolierung des wirksamen Bestandteiles, resp. eines derselben, hat sich nach mehreren Versuchen folgendes Verfahren bewährt:

Die fein zermahlenen Wurzeln oder Äste des Timbós werden 3 bis 4 mal mit der achtfachen Menge 80proz. Alkohols ausgezogen. Das Mahlen der Wurzeln und besonders der Äste ist ziemlich schwierig. Bei der ersten Extraktion muß eine größere Menge Alkohols angewandt werden, da von dem gepulverten Timbó die 4- bis 5fache Gewichtsmenge Alkohol wie von einem Schwamme aufgesaugt wird. Verarbeitet man die Wurzeln, so kann das Ausziehen mit Alkohol bei ungefähr 60° C. und auch etwas höher vorgenommen werden; bei der Extraktion der Äste ist jedoch eine Temperatur von über 25° C. zu vermeiden, da sonst der Auszug durch Farbstoffe stark verunreinigt und hierdurch eine Reinigung desselben äußerst umständlich, wenn nicht unmöglich gemacht wird. Die Extraktion des Timbópulvers aus den Ästen wurde durch achttägiges Stehenlassen mit Alkohol, unter öfterem Umrühren, bewirkt.

Der alkoholische Auszug des Timbós, sowohl der Wurzel als der Äste, ist von rotbrauner Farbe und schwach bitterem Geschmack. Was

die weitere Verarbeitung anbetrifft, so kann das Wurzelextrakt nach Belieben auf eine der beiden folgenden Methoden behandelt werden, die beide gleich gute Ausbeuten und gleiches Produkt liefern. Die Ausbeuten werden durch die folgenden quantitativ ausgeführten Versuche dargethan.

I. Darstellungsweise.

Das alkoholische Extrakt von 1930 g gepulvertem Timbó, aus der Wurzel, wurde, nachdem es koliert und filtriert war, auf ein kleines Volumen, ungefähr $1^1/_2$ l, abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde die über der schwarzen zähen Extraktmasse stehende Flüssigkeit abgegossen, der verbleibende zähflüssige Sirup viermal mit je einem Liter Wasser unter gutem Verreiben gewaschen, die Waschwässer und die abgegossene Lösung mit Äther ausgezogen, in diesem wenig gefärbten Äther die zähe Extraktmasse gelöst und von einem geringen, sehr schwer löslichen Rückstande durch Filtration getrennt. Die tiefschwarz gefärbte Ätherlösung wurde hierauf mit wässerigem kohlensaurem Natron und dann mit verdünnter Natronlösung sehr oft geschüttelt, bis sich letztere, welche anfangs schwarzbraun gefärbt wurde, nicht mehr färbte. Die nun gelbbraune Ätherlösung wurde alsdann mit Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschen, der Äther abdestilliert und der zähflüssige gelbbraune Rückstand hierauf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Unter starkem Aufblähen wird derselbe hierbei fest und läfst sich pulvern, beim Aufbewahren an der Luft jedoch wieder etwas weich werdend. Die Ausbeute betrug 36,5 g an „Rohtimboïn", entsprechend 1,89 Proz. des angewandten Timbós.

II. Darstellungsmethode.

2 kg 630 g gepulvertes Timbó aus der Wurzel wurden viermal mit Alkohol ausgezogen. Der erste alkoholische Auszug wurde direkt mit überschüssigem Bleiessig gefällt und nach zweitägigem Stehen die alkoholische Lösung vom Bleiniederschlag abgehebert. Zu letzterem wurde dann der zweite Alkoholauszug gefügt, umgerührt, absitzen gelassen und wieder abgehebert. So wurde auch der dritte und vierte Auszug, wenn nötig, unter Zufügung von Bleiessig, behandelt und der schliefslich verbleibende Bleiniederschlag, ohne Waschen, filtrirt. Die vereinten alkoholischen Filtrate, gegen 100 l, die schwach alkalisch reagierten, wurden hierauf mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron

gefällt und das ausgeschiedene schwefelsaure Blei abfiltriert. Die Lösung wurde alsdann mit Schwefelsäure ganz genau neutralisiert, auf ein kleines Volumen abdestilliert und erkalten gelassen. Das Neutralisieren mufs jedoch mit aller Vorsicht geschehen, widrigenfalls bei alkalischer Reaktion harzige Produkte gebildet werden und in saurer Lösung ein später zu besprechendes, unwirksames, krystallinisches Zersetzungsprodukt entsteht. Da bekanntlich die Reaktion alkoholischer Lösungen mit Lakmuspapier schwierig zu erkennen ist, habe ich immer einige Kubikcentimeter Probeflüssigkeit mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser verdünnt und in dieser schwach alkoholischen Lösung die Reaktion bestimmt.

Die erkaltete Lösung wurde von dem ausgeschiedenen, halbharten, bräunlichen Produkt abgegossen, letzteres wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Äther aufgenommen. Die weitere Verarbeitung wurde alsdann wie sub I vorgenommen. Die Ausbeute betrug 46 g „Rohtimboïn", entsprechend 1,75 Proz. des verarbeiteten Materials.

Die Verarbeitung des alkoholischen Auszugs aus Stamm und Ästen des Timbós wird am besten nach der zweiten Methode vorgenommen, die Fällung mit Bleiessig jedoch unter Zusatz von Ammoniak. Der Bleiniederschlag ist jedoch bedeutend reichlicher und gefärbter, als aus dem Wurzelextrakt. Aus der, wie oben beschrieben, gereinigten Ätherlösung erhielt ich jedoch einen rotbraunen Sirup, der auch nach monatelangem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht fest wurde. Auch war die Ausbeute an Rohtimboïn bedeutend geringer als die aus dem Wurzelextrakt. Dabei mufs jedoch in Rechnung gezogen werden, dafs die Korbflasche mit den grob geschnittenen Wurzelstücken auf dem Transport nach Europa gesprungen war und ich somit nur noch die etwas feuchten Wurzeln, die von dem Zuckerrohrbranntwein schon zum Teil extrahiert waren, verarbeitet hatte; die gefundene Ausbeute von ca. 1,8 Proz. Rohtimboïn entspricht daher sicher noch nicht dem ursprünglich in den Wurzeln vorhandenen.

Zu den folgenden Versuchen wurde vorerst nur das aus den Wurzeln dargestellte Rohtimboïn benutzt.

Reinigung des Rohtimboïns.

Rohtimboïn wurde in wenig kaltem Alkohol oder Äther gelöst und die erzielte Lösung von ungelöst bleibenden Nadeln abfiltriert. Die filtrierte Lösung wurde hierauf eingedampft, wieder mit wenig Alkohol

oder Äther aufgenommen und filtriert, und dies so lange wiederholt, bis alles ohne Rückstand leicht löslich war. — Nach Verdampfung des Lösungsmittels und Trocknen über Schwefelsäure verbleibt ein gelbbraunes Pulver, das an der Luft immer noch etwas weich wird. Dasselbe wurde nun mit Petroläther von 38 bis 40° C. Siedepunkt mehrmals am Rückflufskühler ausgekocht, und zwar mit der Vorsicht, dafs der Kolben, in welchem das Auskochen vorgenommen wurde, in Wasser von ungefähr 50° C. tauchte, um so ein Schmelzen des gepulverten Rohtimboïns zu vermeiden. Nach dem Ausziehen mit Petroläther hinterbleibt eine gelbbraun gefärbte Masse, die nunmehr auch an der Luft hart bleibt. Der Petrolätherauszug, abdestilliert, läfst ein gelbgefärbtes Öl als Rückstand, das über Schwefelsäure im Vakuum nicht erstarrte und nur nach Verlauf von Monaten einige Krystalle eingebettet zeigte.

Das harte Rohtimboïn wurde nun in Benzol oder Chloroform gelöst und partiell mit Petroläther gefällt und jede Fällung sofort von der überstehenden Lösung getrennt. Die vereinten Fällungen wurden noch wiederholt derselben Prozedur unterworfen, bis eine Probe der Substanz, in verdünntem Alkohol gelöst, bei spontaner Verdampfung, auch unter dem Mikroskop, keine Nadeln erkennen liefs. Dieses immer noch gelbbraun gefärbte Produkt wurde nun endlich in Benzol oder Chloroform gelöst und zu dieser Lösung langsam Petroläther, unter Umschütteln, zugefügt. Anfangs fällt stark gefärbte Substanz aus, die leicht an den Wandungen des Ballons hängen bleibt. Die abgegossene Lösung wurde dann von neuem mit Petroläther behandelt, bis schliefslich ganz weifse Flocken ausfielen, die jedoch beim Zusammenballen eine leichte, weifsgelbliche Färbung annahmen. Diese Substanz, in Benzol gelöst und kochend mit so viel Petroläther versetzt, dafs nur eine geringe Opalescenz bemerkbar war, die bei weiterem Erhitzen verschwindet, hinterliefs beim Erkalten harte, gelblich-weifs gefärbte, sandige Körner, die unter dem Mikroskop, auch bei polarisiertem Licht, deutlich den Habitus von Krystallen zeigten. Trotz vielfacher Krystallisationsversuche, die mit den verschiedensten Lösungsmitteln ausgeführt wurden, gelang es mir nicht, einzelne krystallinische Individuen zu erhalten. Es fielen immer harte, sandige, zusammenhängende Körner von krystallinischem Habitus oder auch amorphe Substanzen aus. Letztere erhielt ich aber auch aus schon krystallisiertem Produkt, ohne jedoch mit Sicherheit angeben zu können, unter welchen Bedingungen die krystallinische und unter welchen die amorphe Form ausfällt. Dafs jedoch beide ein und

dieselbe Substanz sind, wurde nicht allein durch die Analyse, sondern auch durch die von Herrn Dr. von Sobieranski ausgeführte pharmakologische Untersuchung[1] sichergestellt — da bei letzterer gleiche Wirkungen der beiden Produkte konstatiert wurden.

Das auf vorstehende Weise rein dargestellte „Timboïn", wiederholt fein gepulvert und über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gab bei der Analyse keine übereinstimmenden Werte, gleichgültig ob das krystallisierte oder amorphe Produkt verbrannt wurde. Übereinstimmende Resultate wurden erst dann erhalten, als das Timboïn bei 110° C, wobei es vorher schmilzt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Die Ursache ist darin zu suchen, dafs sowohl das krystallisierte als auch das amorphe Timboïn wechselnde Mengen Benzol oder Petroläther fest eingeschlossen enthält, die trotz des Pulverns und Evakuierens über Schwefelsäure sich nicht verflüchtigen. Es wird dies dadurch bewiesen, dafs eine Probe Timboïn, die bei der Analyse vorerst keine übereinstimmenden Resultate gab, durch längeres Kochen mit destilliertem Wasser und darauf folgendem Trocknen, über Schwefelsäure im Vakuum, bei der Verbrennung nun Zahlen gab, die mit denen von bei 110° C. getrocknetem Produkt erhaltenen vollständig übereinstimmten.

I. 0,2141 g Substanz gaben 0,1080 g H_2O und 0,5288 g CO_2.
II. 0,2237 g „ „ 0,1088 g H_2O „ 0,5556 g CO_2.
III. 0,2417 g „ „ 0,1146 g H_2O „ 0,6015 g CO_2.
IV. 0,2234 g „ verbrannten zu 0,1082 g H_2O und 0,5557 g CO_2.
V. 0,2123 g „ „ „ 0,1007 g H_2O „ 0,5287 g CO_2.

	Gefunden:					Im Mittel:
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	67,35	67,73	67,85	67,86	67,92 Proz.	67,74 Proz.
H	5,60	5,41	5,25	5,37	5,27 „	5,38 „

Zu den Analysen I. bis III. diente ein und dasselbe amorphe Präparat, nur mit dem Unterschiede, dafs bei I. und II. die Substanz bei 110° C. getrocknet war, hingegen bei III. vorerst mit Wasser ausgekocht und dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde. Zu den Verbrennungen IV. und V. waren krystallinische Präparate anderer Darstellungen verwandt worden.

---

[1] Dr. W. von Sobieranski. Über das Timbó, ein brasilianisches Fischgift. Dissertation. Strafsburg i. E. 1890.

Die Verbrennungen wurden sofort im Sauerstoffstrom ausgeführt, da bei vorhergehendem Überleiten von Luft für Kohlenstoff meist niedrigere Werte gefunden wurden, wie 67,04 Proz., 66,89 und 67,29 Proz.

Aus den bei den Analysen gefundenen Werten lassen sich folgende Zusammensetzungen berechnen: $C_{17}H_{16}O_5$ und $C_{27}H_{26}O_8$, denn:

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$:	Berechnet für $C_{27}H_{26}O_8$:
C	67,74 Proz.	68,00 Proz.	67,78 Proz.
H	5,38 „	5,33 „	5,44 „

Die nach Raoult's Gefrierpunktsmethode mit dem Beckmann'schen Apparate ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen sprechen jedoch entschieden mehr für die zweite Formel; in der That lassen sich auch mit derselben später zu besprechende Zersetzungsprodukte des Timboïns ungezwungen erklären.

Als Lösungsmittel wurde bei den Molekulargewichtsbestimmungen Benzol angewandt. Das Thermometer hatte eine willkürliche Skala.

Lösungsmittel:	Erstarrungspunkt:	Substanz:	Erniedrigungspunkt:	Gefundenes Molekulargewicht:
21,47 g	4,51° C.	0,6105 g	4,19°	435
—	—	—	4,195°; 4,195°	442
23,6187 g	4,76° C.	1,0424 g	4,26°; 4,26°	434
22,42 g	4,09° C.	0,396 g	3,86°; 3,86°	377
—	—	0,5512 g	3,58°; 3,58°	431
—	—	1,4014 g	2,99°; 2,99°	518

Das Timboïn ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Toluol und Schwefelkohlenstoff, ungemein leicht löslich in Chloroform, mit dessen Dämpfen es schon zerfliefst. Sehr schwer löslich ist es hingegen in Petroläther und fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung des Timboïns wird weder von Bleiessig noch von Bleizucker, Jodlösung oder Gerbsäure gefällt. In Eisessig oder Alkohol gelöst wird es durch Wasser in weifsen Flocken ausgefällt — die Lösungen geben weder mit Eisenchlorid noch mit chromsaurem Kali Färbungen. Mit konzentrierter Schwefelsäure verrieben, wird Timboïn erst schwarz, dann rotbraun. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 83° C., derselbe kann jedoch sehr schlecht scharf bestimmt werden, da sich das Timboïn beim Schmelzen aufbläht.

Bei der Destillation über Zinkstaub gab das Timboïn ein leicht flüssiges, stark riechendes Öl, dessen Lösungen fluorescierten. Mit

konzentrierter Salpetersäure abgedampft, wurde eine wachsartige, nach Bittermandelöl riechende Substanz erhalten, deren Eigenschaften aber auch nicht zu einem eingehenderen Studium einluden.

Aus der von Herrn Dr. von Sobieranski (l. c.) ausgeführten pharmakologischen Untersuchung des Timboïns geht hervor, dafs dasselbe ein Nervengift und seinen chemischen Eigenschaften nach als neutraler, indifferenter, stickstofffreier Körper denjenigen pharmakologischen Agentien einzureihen ist, die Professor Schmiedeberg[1] als Reihe der Toxine zusammenfafst.

Anhydrotimboïn.

Bei der Reinigung des Rohtimboïns wurde einer, in feinen Nadeln krystallisierenden Substanz Erwähnung gethan, die, als das Rohtimboïn in wenig kaltem Alkohol gelöst wurde, bei der Filtration, als in Alkohol äufserst schwer löslich, auf dem Filter zurückblieb. Hierbei wurde nur immer eine äufserst geringe Quantität erhalten und da voraussichtlich die Hauptmenge dieses schön krystallisierenden Produktes schon bei der Fällung des ursprünglichen alkoholischen Auszuges des Timbós mit Bleiessig ausfiel, so wurde bei einer erneuerten Extraktion einer gröfseren Menge Timbós der alkoholische Auszug vorerst auf einige Liter abdestilliert und dann erkalten gelassen. Es schied sich alsbald eine reichliche Menge feiner gefärbter Nadeln aus, die jedoch trocken nur einige Gramme wogen. Aus heifsem Alkohol wiederholt umkrystallisiert, stieg der Schmelzpunkt der anfangs bei 206° C. schmelzenden Substanz langsam auf ungefähr 213° C., ein Sintern trat jedoch schon vor 210° C. ein. Ein Umkrystallisieren bis zu konstantem Schmelzpunkt mufste jedoch aus Mangel an Substanz unterbleiben.

Die hellgelb gefärbten, äufserst feinen Nadeln wurden beim Trocknen auf 110° C. heller, nahmen jedoch an der Luft, unter Wasseraufnahme, ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol, etwas leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

0,2003 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0,0046 g Wasser.

0,2001 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0,0054 g Wasser.

---

[1] Dr. O. Schmiedeberg. Grundrifs der Arzneimittellehre, II. Auflage, p. 123.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_7 + {}^1/_2H^2O$: $H_2O = 1{,}92$ Proz. Gefunden: 2,24 und 2,69 Proz. H_2O.

0,1957 g bei 110° getrockneter Substanz[1] verbrannten zu 0,0901 g H_2O und 0,5024 g CO_2.

0,1702 g wasserfreier Substanz gaben 0,0822 g H_2O und 0,4381 g CO_2.

0,1947 g Substanz (eines anderen Präparates) gaben 0,0895 g H_2O und 0,5038 g CO_2.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_7$:		Gefunden: 1.	2.	3.	
C	70,43	70,01	70,21	70,57	Proz.
H	5,21	5,15	5,34	5,11	„

Wenn für das Timboïn die Zusammensetzung $C_{27}H_{26}O_8$ angenommen werden mufs, so wäre obiges Produkt $C_{27}H_{24}O_7$ als Timboïn minus ein Wasser, also als Anhydrotimboïn, aufzufassen. Es war alsdann naheliegend, zu versuchen diese Verbindung direkt aus dem Timboïn darzustellen, und gaben in der That diesbezügliche Versuche das erwartete Resultat.

Vorerst wurde ermittelt, ob Timboïn durch Einwirkung von Schwefelsäure in Anhydrotimboïn übergeführt werden konnte. Zu diesem Zweck wurden 3 g reines Timboïn in 200 ccm 95 proz. Alkohol gelöst und mit 30 ccm 10 proz. Schwefelsäure durch 20 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Da auch nach dem Erkalten keine Ausscheidung von Krystallen erfolgte, so wurde der Alkohol abdestilliert, bis der Kolbeninhalt anfing, sich milchig zu trüben, hierauf die schwefelsäurehaltige Lösung von einem ausgeschiedenen, dunkelbraun gefärbten Produkt abfiltriert und dieses mit Wasser gewaschen und mit kaltem Alkohol verrieben. Die Masse entfärbte sich, und es blieben 0,75 g gelbe Nadeln zurück, die ganz die Eigenschaften des aus dem Timbó durch Ausziehen mit Alkohol direkt gewonnenen Anhydrotimboïns zeigten. Um ein möglicherweise entstandenes zweites Zersetzungsprodukt zu finden, wurde die schwefelsäurehaltige Lösung, samt den alkoholischen Waschwässern, auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols erwärmt, hierauf von dem ausgeschiedenen Harz abfiltriert (aus diesem wurde durch Behandeln mit wenig Alkohol noch eine kleine Quantität Nadeln gewonnen) und die wässerige Lösung mit Äther extrahiert. In denselben gingen nur Spuren eines harzartigen Pro-

[1] Das Abwägen mufs im Wägrohr vorgenommen werden, da die bei 110° C. getrocknete Substanz rapid Wasser anzieht.

duktes. Die nun klare Lösung wurde genau mit Barythydrat neutralisiert, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryum getrennt, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und im Exsiccator über Schwefelsäure auskrystallisieren gelassen. Im Verlaufe einiger Tage schieden sich grofse, helle Tafeln aus, die durch einige qualitative Reaktionen jedoch als äthylschwefelsaures Baryum erkannt wurden. Zum Überflufs wurde noch eine Baryumbestimmung ausgeführt.

0,4920 g Substanz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,2670 g schwefelsaures Baryum.

Berechnet für $Ba(C_2H_5.SO_4)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Ba 32,39 Proz.	31,91 Proz.

Mithin hatte sich das Timboïn durch Einwirkung von Schwefelsäure in Anhydrotimboïn und eine harzartige Substanz zersetzt. Die Ausbeute an ersterem war aber verhältnismäfsig sehr gering. Es wurde daher die Zersetzung noch mit Salzsäure versucht und mit diesem Agens auch bedeutend bessere Ausbeuten an Anhydrotimboïn erhalten. Durch mehrere quantitativ ausgeführte Versuche wurden folgende Bedingungen als die günstigsten festgestellt:

Je 5 g Timboïn, in 250 ccm 95 proz. Alkohol gelöst, werden mit 25 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,115 durch 6 bis 7 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Nach einer Stunde ungefähr beginnt schon die Ausscheidung von Anhydrotimboïn, dessen Menge ziemlich rasch zunimmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die alkoholische Lösung heifs filtriert. Auf dem Filter blieben 2,6 g Substanz, und aus der erkalteten Lösung wurden noch 0,5 g Anhydrotimboïn gewonnen. Kontrollversuche mit je 5 g Timboïn gaben Ausbeuten von 3,2 bis 3,24 und 3,1 g. Bei Anwendung von stärkerer Salzsäure wird die Ausbeute nicht erhöht, bei schwächerer Säure jedoch verringert. Zur Entfernung von Salzsäure wurde das Produkt mit Alkohol und Äther gewaschen. Es fängt bei 204° C. an zu sintern und schmilzt vollständig bei 211 bis 213° C. Die Reinheit des Produktes hängt ungemein von dem angewandten Timboïn ab. Ist letzteres von ganz hellgelber Farbe, so wird das Zersetzungsprodukt sofort fast analysenrein erhalten. Durch 12maliges Umkrystallisieren aus gröfseren Mengen heifsen Alkohols steigt der Schmelzpunkt langsam auf 215 bis 216° C., und hört dann auch das vorherige Zusammensintern der Substanz auf, das durch eine geringe, aber hartnäckig anhaftende Verunreinigung

bedingt wird, die jedoch die Resultate der Analyse nicht weiter beeinflufst.

Das so durch Zersetzung mit Salzsäure aus dem Timboïn dargestellte Anhydrotimboïn zeigt in seinem Äufseren und seinen Eigenschaften vollständige Übereinstimmung mit dem direkt aus der Pflanze, durch blofse Extraktion mit Alkohol, dargestellten. Bei allmählichem Auskrystallisieren aus Alkohol wird es, wie dieses, in äufserst feinen Nadeln erhalten, die bis 1 cm lang werden, aus Benzol fallen jedoch kürzere, derbe, oft verfilzte Nadeln aus. Sowohl das aus der Pflanze direkt gewonnene, als auch das durch Zersetzung des Timboïns dargestellte Anhydrotimboïn besitzt keine toxischen Eigenschaften. Die Analysen mit reinem, bei 215 bis 216° C. schmelzendem Produkt von verschiedenen Darstellungen gaben folgende Resultate:

0,2177 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0,0051 g Wasser.
0,1735 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0,0040 g Wasser.
0,1955 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0,0045 g Wasser.
0,1465 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0,0032 g Wasser.
0,1882 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° C. 0,0045 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{27}H_{24}O_7 + {}^1/_2H_2O$:	1.	2.	3.	4.	5.
$H_2O = 1{,}92$	2,34	2,30	2,30	2,18	2,39 Proz.

I. 0,2126 g bei 110° C. getrockneter Substanz verbrannten zu 0,1013 g H_2O und 0,5481 g CO_2.
II. 0,1920 g bei 110° C. getrockneter Substanz verbrannten zu 0,0909 g H_2O und 0,4955 g CO_2.
III. 0,1433 g bei 110° C. getrockneter Substanz verbrannten zu 0,0687 g H_2O und 0,3710 g CO_2.
IV. 0,2101 g bei 110° C. getrockneter Substanz verbrannten zu 0,0970 g H_2O und 0,5410 g CO_2.

Berechnet für		Gefunden:				Im Mittel:
$C_{27}H_{24}O_7$:	1.	2.	3.	4.		
C	70,43	70,32	70,38	70,62	70,22 Proz.	70,39 Proz.
H	5,21	5,29	5,26	5,32	5,14 „	5,25 „

Die von dem ausgeschiedenen Anhydrotimboïn abfiltrierte, alkoholische, salzsäurehaltige Lösung wurde nun bei gelinder Temperatur

auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Alkohol verflüchtigt war. Unter teilweiser Grünfärbung schied sich hierbei aus der Lösung ein dunkelbraun gefärbtes Harz ab. Durch Behandlung mit wenig kaltem Alkohol konnte aus demselben noch eine kleine Quantität Anhydrotimboïn gewonnen werden. Die alkoholische Lösung wurde nun zur Trockne verdampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge wiederholt geschüttelt. Letztere färbte sich äufserst stark und gab auf Zusatz von Säuren eine schwarze, pechartige Masse. Die mit Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschene Ätherschicht hinterliefs beim Verdunsten des Äthers eine hellbraune, harte Substanz. Dieselbe wurde nun noch wiederholt in wenig kaltem Alkohol oder Äther gelöst, von Spuren ungelöst bleibender Nadeln abfiltriert, eingedampft und wieder aufgenommen, bis schliefslich eine hellbraune, amorphe Masse resultierte, die vollständig klar in wenig kaltem Alkohol oder Äther löslich war. Dieses Produkt schmolz unter 100° C. und zeigte in seinen Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften Ähnlichkeit mit nicht ganz reinem Timboïn. Fröschen in den Rückenlymphsack injiziert, erwies es sich jedoch als unwirksam, es konnte demnach kein Timboïn mehr sein. Eine Verbrennung von möglichst gereinigter Substanz gab überdies auch Zahlen, die mit denen des Timboïns nicht übereinstimmten, denn

0,2005 g Substanz verbrannten zu 0,1115 g H_2O und 0,5311 g CO_2.

	Gefunden:	Timboïn $C_{27}H_{26}O_8$ verlangt dagegen:
C	72,21 Proz.	67,78 Proz.
H	6,31 „	5,44 „

Es dürfte demnach dieses neutrale Harz ein Produkt sekundärer Zersetzung sein und die Einwirkung von Säuren auf das Timboïn lediglich nur auf Wasserabspaltung, unter Bildung von Anhydrotimboïn, beruhen. Ein Versuch, diese Wasserabspaltung durch blofses stärkeres Erhitzen zu bewirken, gab ein negatives Resultat. Geschmolzenes Timboïn fängt bei 120 bis 125° C. an, sich unter steter Entwickelung von Blasen zu bräunen. Bei 150° C. ist die Einwirkung, wie durch die rasche Blasenbildung ersichtlich ist, eine ziemlich heftige. Nachdem die Hauptreaktion vorüber, wurde das dunkel gefärbte Produkt mit wenig kaltem Alkohol behandelt, in welchem es sich vollständig löste — mithin hatte sich das in Alkohol sehr schwer lösliche Anhydrotimboïn

nicht gebildet gehabt. Ein längeres Erhitzen auf 200° C. und darüber war auch erfolglos — die Schmelze färbte sich nur tiefschwarz, blieb aber leicht löslich in Alkohol.

Um die Zusammensetzung des Timboïns oder seiner Anhydroverbindung durch ein gut charakterisiertes Derivat noch besser zu kennzeichnen, versuchte ich sowohl das Timboïn, als auch das Anhydrotimboïn unter den verschiedensten Bedingungen zu bromieren, in Lösungen als auch durch direkte Einwirkung von Brom. Es wurden aber immer Gemenge von krystallinischen Substitutionsprodukten mit den verschiedensten Schmelzpunkten erhalten, deren Isolierung einesteils durch die Ähnlichkeit ihrer Löslichkeitsverhältnisse, andernteils auch durch Mangel an Substanz vereitelt wurde. Auch hatten sich öfters in Alkohol leicht lösliche, meist amorphe Bromadditionsprodukte gebildet. Nur beim Anhydrotimboïn gelang es mir schliefslich, durch eingreifende Bromierung ein Produkt von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, das aber als kein direktes Substitutionsprodukt angesehen werden kann. Behufs Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g Anhydrotimboïn in Äther suspendiert und mit ungefähr der fünffachen Gewichtsmenge Brom versetzt. Nachdem der Äther verdunstet, wurde der braunschwarze, sirupöse Rückstand unter beständigem Rühren auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es entwich reichlich Bromwasserstoffsäure. Die trockene Masse wurde fein verrieben, noch dreimal mit je 5 g Brom zur Trockne eingedampft und alsdann mit konzentriertem Alkohol wiederholt eingekocht, bis kein Geruch nach Brom mehr bemerkbar. Das restierende grünbraune Pulver wurde nun dreimal mit 50 ccm Alkohol ausgekocht, die heifse alkoholische Lösung sofort filtriert, der Rückstand hierauf viermal mit je 100 ccm Eisessig erhitzt und auch diese Lösungen heifs filtriert. Nach dem Erkalten fielen aus diesen Lösungen Krystalle von verschiedenen Schmelzpunkten aus. Die nach dem Ausziehen mit Eisessig übrig bleibende gelbe Substanz wurde nun schliefslich mit Benzol am Rückflufskühler gekocht, filtriert und auskrystallisieren gelassen. Es fielen schöne, stark gelb gefärbte Nadeln aus, die bei langsamem Auskrystallisieren zu Rosetten vereint waren. Auch nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 259,5 bis 260° C. Die Ausbeute betrug ungefähr 20 Proz. des angewandten Anhydrotimboïns. Zur Entfernung des Benzols wurden die Krystalle mit Alkohol und Äther gewaschen, abgesaugt, bei 110° C. getrocknet und dann analysiert.

0,1626 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,0505 g H_2O und 0,2892 g CO_2.
0,2340 g Substanz gaben nach Carius 0,1552 g AgBr.
0,2122 g Substanz (eines anderen Präparates) gaben 0,1402 g AgBr.

Gefunden also:

	1.	2.	3.
C	48,51	—	—
H	3,45	—	—
Br	—	28,22	28,11

Für ein Di- oder Tribromanhydrotimboïn berechnen sich folgende prozentische Zusammensetzungen:

	Dibromverbindung:	Gefunden wurden:	Tribromanhydrotimboïn:
C	52,42 Proz.	48,51 Proz.	46,48 Proz.
H	3,56 „	3,45 „	3,01 „
Br	25,89 „	28,22—28,11 Proz.	34,43

Mithin kann das analysierte Bromderivat als kein direktes Substitutionsprodukte des Anhydrotimboïns angesehen werden, und dürfte dasselbe eher ein Bromderivat eines vom Anhydrotimboïn stammenden Zersetzungsproduktes sein, wenn nicht, was allerdings nicht wahrscheinlich ist, ein Gemisch von Di- und Tribromderivat vorlag. Versuche, aus dem Bromderivat die Muttersubstanz zu regenerieren und so die bestehenden Zweifel zu heben, mufsten aus Mangel an Material unterbleiben.

Durch niedrig siedenden Petroläther wurde, wie anfangs erwähnt, dem Rohtimboïn eine Substanz entzogen, die diesem eine weiche Konsistenz verlieh. Dieser Petrolätherauszug verdunstet, hinterliefs ein Öl, in dem sich mit der Zeit einige Krystalle ausschieden. Durch Lösen in wenig warmem Alkohol und Erkaltenlassen, wurden weifse Blättchen erhalten, die unter 100° C. schmolzen. Dieselben fühlten sich, auch wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, fettig an. Da sie jedoch pharmakologisch unwirksam waren, so habe ich sie nicht weiter untersucht. Die von dieser krystallinischen Substanz abfiltrierte alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdunsten wieder das bewufste Öl von angenehmem, aromatischem Geruch, welcher auch dem Rohtimboïn vor dem Ausziehen mit Petroläther eigen ist. Dieses Öl, in Form von Gummiemulsion Fröschen in den Rückenlymphsack injiziert, erwies sich als stark toxisch. Da nun das Rohtimboïn, welches aus dem Stamm

und den Ästen des Timbós dargestellt war, trotz monatelangem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator sirupös blieb, so konnte darin noch mehr von diesem Öle enthalten sein. Der Sirup wurde daher mit leichtsiedenden Petroläther behandelt und nur diese Lösung auf das Öl weiter verarbeitet, der Rückstand dagegen durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther zur Timboïndarstellung verwandt. Erwähnt sei jedoch hier noch, dafs das daraus gewonnene Timboïn ziemlich gefärbt war und, mit Salzsäure zersetzt, nur ungefähr 50 Proz. der gewöhnlichen Ausbeute an Anhydrotimboïn gab. Der obige Petrolätherauszug wurde verdampft und das rückständige Öl mit Wasserdämpfen zu destillieren versucht. Es gelang auch, eine kleine Quantität eines hellgefärbten Öles auf diese Weise zu gewinnen. Die Destillation ging jedoch äufserst langsam von statten. Nachdem sich in der Vorlage über 7 l Wasser kondensiert hatten, wurde das auf dem Wasser schwimmende Öl, einige Gramme, mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde alsdann mit verdünnter Natronlauge wiederholt geschüttelt, hierauf mit Wasser gewaschen und der Äther schliefslich abdestilliert. Es hinterblieb ein schwach hellgelb gefärbtes, stark riechendes Öl, das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, äufserst leicht löslich war. Ein Versuch, aus dem Sirup mit überhitzten Wasserdämpfen noch mehr dieses Öles zu gewinnen, gab wohl noch über 10 g desselben, jedoch mit übergegangener fester Substanz vermischt, von der das Öl nicht befreit werden konnte. Mit der geringen Menge des mit gewöhnlichen Wasserdämpfen überdestillierten Öles konnten weiter keine Reinigungsversuche angestellt werden, und mufste dasselbe daher, wie oben beschrieben, gereinigt, direkt analysiert werden. Die Verbrennungen gaben folgende Werte:

0,2293 g Substanz verbrannten zu 0,2250 g H_2O und 0,6531 g CO_2,
0,1536 g Substanz gaben 0,1491 g H_2O und 0,4382 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden: 1.	2.
C 78,94	77,67	77,80 Proz.
H 10,52	10,90	10,78 „

Das Minus an Kohlenstoff ist wohl auf eine geringe Oxydation des Öles zurückzuführen, da dasselbe immerhin noch hellgelb gefärbt war. Für die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, also der einer kampferähnlichen Substanz, spricht überdies auch noch das pharmakologische Verhalten dieses Produktes. Fröschen injiziert, ruft es allgemeine Lähmung hervor,

die schliefslich das Ende herbeiführt. Jedoch konnte vor dem Eintritt der allgemeinen Lähmung deutlich eine curarinartige Wirkung, analog der bei Kampfervergiftungen, konstatiert werden. Daher mag diese Substanz auch mit dem Namen „Timbol“ bezeichnet werden.

Zum Schlufs sei noch erwähnt, dafs aus den Bleiniederschlägen des alkoholischen Auszugs des Timbós, durch Zersetzen mit Schwefelsäure, eine in Wasser unlösliche organische Säure gewonnen werden kann. Derselben scheinen jedoch keine pharmakologischen Wirkungen zuzukommen, und wurde sie daher auch von mir nicht weiter untersucht.

Aus vorliegender Untersuchung geht hervor, dafs die Giftigkeit des Timbós hauptsächlich durch einen chemisch indifferenten, stickstofffreien Körper, das „Timboin“, bedingt ist. Dasselbe findet sich besonders in der Wurzel vor. Aufserdem enthält die Pflanze noch eine zweite, toxisch wirkende Substanz, das „Timbol“, ein Öl von kampferähnlicher Zusammensetzung, das sich vorzüglich in den Ästen und im Stamm befindet.

Strafsburg i. E., Dezember 1890.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium der Universität zu Gröningen.

J. van de Moer's Untersuchung über Cytisin und über die Identität von Ulexin und Cytisin.

Mitgeteilt von Professor P. C. Plugge.

(Eingegangen den 30. XII. 1890.)

Unter dem Titel: „Über Cytisin, das Gift des Goldregens, und über die Identität von Cytisin und Ulexin“ ist vom Herrn J. v. d. Moer eine Dissertation (Gröningen, Gebr. Hoitsema 1890) veröffentlicht, wozu die Untersuchungen schon 1886 bis 1887 im pharmaceutischen Laboratorium der Reichsuniversität zu Gröningen ausgeführt wurden.

Der Grund, weshalb diese Resultate erst jetzt im Druck erscheinen, liegt teils in dem für den Doctorandus etwas entmutigenden Umstande, dafs, noch vor der Vollendung der Arbeit, mehrere andere Untersucher,

als Cornevin (1886), Prévost und Binet (1887), Radziwillowicz (1887) und in letzter Zeit auch Kobert (1890) und Partheil (Nov. 1890) Mitteilungen über den nämlichen Gegenstand veröffentlichten, unter denen mancher Punkt vorkam, den v. d. Moer als neues Resultat seiner Untersuchung meinte bekannt machen zu können, teils aber mufste die Promotion, durch veränderten Wirkungskreis des Verfassers der Dissertation, geraume Zeit aufgeschoben werden.

Da nun der erwähnten Dissertation, obgleich sie einen wichtigen Beitrag zu unserer Kenntnis des Cytisins und Ulexins liefert, naturgemäfs nur eine beschränkte Verbreitung zu Teil werden wird, möchte ich den Lesern dieser Zeitschrift das Wichtigste des Inhalts kurzgefafst mitteilen. Daraus wird sich ergeben, dafs zu den bedeutendsten Punkten von v. d. Moer's Arbeit gehören:

1. Eine neue Bereitungsweise des Cytisins, welche bei weitem den Vorzug verdient vor der Husemann'schen und auch vor der, welche vor sehr kurzer Zeit von Partheil in einer vorläufigen Mitteilung (Berichte: Nov. 1890) empfohlen ist.

2. Die auf Experimente gegründete Beweisführung, dafs die Formel von Cytisin $C_{11}H_{16}N_2O$ ist, und nicht, wie Husemann annimmt: $C_{20}H_{27}N_3O$.

3. Das Studium einiger Eigenschaften, wie: optisches Drehungsvermögen, Löslichkeit, charakteristische Reaktion etc.

4. Eine Methode der quantitativen Bestimmung, die bis jetzt fehlte.

5. Nachweisung von Cytisin in einigen noch nicht untersuchten Papilionaceae.

6. Die Beweisführung, dafs Cytisin und Ulexin identisch sind, gestützt auf die Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie der physiologischen Wirkung der beiden Basen.

In seiner „Einleitung" bemerkt v. d. Moer, dafs unter der grofsen Pflanzengruppe der Leguminosen nicht nur zahllose Gewächse vorkommen, die durch ihren grofsen Nahrungswert von ökonomischem Interesse sind, sondern auch viele Pflanzen, welche durch ihren Gehalt an wirksamen und nicht selten giftigen Bestandteilen von grofser Bedeutung für die Therapie und Toxikologie sind. Dafs unter den Pflanzen desselben Geschlechtes unschädliche und als Nahrungsgewächse gebrauchte Arten und Varietäten neben anderen stark giftigen Pflanzen vorkommen

können, wird nicht nur durch die zahlreichen Vergiftungen mit Lupinen dargethan, sondern auch durch die Resultate der Untersuchungen verschiedener Arten des Geschlechtes *Cytisus*.

Namentlich unter den orientalischen Formen dieses Geschlechtes kommen, nach Cornevin, Arten vor, die wenig oder gar nicht schädlich sind; er nennt selbst eine Art, den *Cytisus cajan*, der in Indien einheimisch ist und von den Einwohnern als Nahrungsmittel gebraucht wird. Auch bei den alten Schriftstellern findet man den *Κύτισος* unter den Futtergewächsen vorzugsweise verzeichnet, ohne dafs dabei seiner giftigen Eigenschaften Erwähnung geschieht. Welche Pflanze oder Pflanzen mit diesem Namen bezeichnet werden, scheint nicht mit Gewifsheit ausgemacht zu sein. Fée, der über diese Frage ausführliche Nachforschungen anstellte, meint, dafs die Beschreibung der Alten dazu veranlafst, diese Pflanze unter drei Arten von Leguminosen zu suchen, nämlich *Cytisus Laburnum*, *Cytisus sessilifolius* und *Cytisus Marantae* (*Medicago arborea*). Will man, sagt Fée, auf der Meinung bestehen, dafs man mit dem *Κύτισος* der Alten nur eine Pflanzenart bezeichnet, so ist der *Cytisus Laburnum* dazu am meisten berechtigt, wiewohl namentlich in der Giftigkeit dieser Art ein wichtiges Bedenken gegen diese Gleichstellung liegt. Er hält es denn auch für wahrscheinlicher, dafs man an zwei verschiedenartige Pflanzen denken mufs, und zwar an den „*Cytisus apibus et capellis gratus*“ (*Medicago arborea*) und den „*Cytisus ligno nigricante*“ (*Cytisus Laburnum*).

Aufser von Fée wird die *Medicago arborea* (*Cytisus Marantae*) auch von Honorius Bellus Vincentini, Martyn, Amoureux und Sprengel für den Cytisus der Alten gehalten.

Cornevin bemerkt aber, dafs, wenn man diese Pflanze unter dem Geschlecht *Cytisus* suchen will, auch der *Cytisus sessilifolius* und *Cytisus capitatus* in Betracht gezogen werden könnte, weil diese Arten, nach seinem Befinden, nicht giftig sind und ohne Nachteil von Tieren gegessen werden.

Ein anderes Beispiel einer nicht giftigen Cytisusart scheint in der sogenannten Tagasaste vorzuliegen, worüber eine Mitteilung in Thos. Christy's „New commercial plants“ vorkommt. Nach diesem Berichte ist die Tagasaste ein empfehlenswertes neues Viehfutter, das aus den Blättern des auf Palma und den benachbarten Canarischen Inseln gezogenen *Cytisus proligerus* bestehen soll. Ausführliche Versuche mit diesem Viehfutter sind von Dr. Perez angestellt und in einer besonderen Schrift niedergelegt. Christy citiert daraus u. a. folgendes: „Dr. Perez

suggests that by the use of this fodder it might be possible to obtain a breed of cattle of superior quality both in temper and physic."

Da v. d. Moer an die Möglichkeit glaubte, dafs diese Tagasaste der Cytisus der Alten sein könnte, wünschte er auch den *Cytisus proligerus* einer näheren Prüfung zu unterziehen. Auf sein schriftliches Gesuch an die Firma Christy and Co. um das Material zu dieser Untersuchung, empfing er aber als Antwort, dafs der ganze Vorrat Tagasaste vergriffen sei.

Während also schon die angeführten Einzelheiten darauf hinweisen, dafs unter dem Geschlecht Cytisus schädliche und unschädliche Arten vorkommen, haben auch die Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Cytisusarten dies erwiesen.

Nachdem Husemann und Marmé das Cytisin in *Cytisus Laburnum L.* entdeckt hatten, dehnten sie ihre Untersuchung auch über einige andere Arten aus, und fanden Cytisin in *Cytisus alpinus Mill., C. supinus Jacq., C. elongatus W.* und *K., C. Weldenii Vis., C. sessifolius L. und C. hirsutus L.* nicht aber in *C. nigricans L.*

Cornevin untersuchte später 13 Arten und fand, dafs *C. Laburnum L., C. alpinus Mill., C. elongatus W.* und *K., C. Weldenii Vis., C. purpureus Scop., C. biflorus Lher* und *C. Alschingeri Vis.* die giftigsten Arten sind. *Cytisus nigricans L., C. proliferus L.* und *C. supinus Jacq.* erklärt er für weniger gefährlich, während *C. sessilifolius L., C. argenteus L.* und *C. capitatus Jacq.* nach seinen Versuchen vollkommen giftfrei sind. Radziwillowicz fand das giftige Alkaloid, aufser in *C. Laburnum L.* und *C. supinus Jacq.*, auch noch in *C. Adami Poit., C. ratisbonensis β minor Schäf., C. ratisbonensis Schäf.* und *C. polytrichus M. B.* Hingegen fand er es nicht in *C. uralensis.*

In der Meinungsverschiedenheit von Husemann-Marmé und Cornevin in Bezug auf *Cytisus nigricans L.* stellt v. d. Moer sich, auf Grund eigener Untersuchung, auf die Seite Cornevin's. Aufser in *C. nigricans L. und C. Laburnum L.* wies v. d. Moer auch in *Cytisus racemosus Marnock, C. ramosissimus Ten.* und *C. spicatus* Cytisin nach. Diese drei Species, die gewöhnlich — wiewohl mit Unrecht — im Geschlecht Genista untergebracht werden, sind wohlbekannte Zierpflanzen, die namentlich beliebt sind, weil sie auch in Zimmern üppig blühen. In Rücksicht auf den grofsen Gehalt an Cytisin dieser Pflanzen und ihre allgemeine Verbreitung als Zierpflanzen verdient diese Beobachtung besondere Aufmerksamkeit.

Bereitung.

Die ersten Versuche, den giftigen Bestandteil des Goldregens abzuscheiden, sind von Chevallier und Lassaigne angestellt. Was sie unter dem Namen Cytisin als das wirksame Prinzip beschrieben, war aber nicht mehr als ein durch vorhergehende Behandlung mit Bleiessig gereinigtes wässeriges Extrakt. Später wurde von Th. Scott Gray behauptet, dafs er drei verschiedene wirksame Bestandteile im *Cytisus Laburnum* gefunden hätte; er beschrieb dieselben unter den Namen Cystinea, Laburnin und Laburninsäure. Es stellte sich aber später heraus, dafs die sogenannte Laburninsäure nichts anderes war, als eine Mischung von organischen und anorganischen Säuren, und dafs das Laburnin Scott Gray's nur aus unreinem Cytisin bestand. Auch seine Cystinea, welche als ein in dünnen Schichten lichtgelber, in dicken Schichten dunkelroter, sehr bitterer, nicht krystalliner Stoff beschrieben wurde, dessen Geruch dem des Tabaks ähnlich ist, war ein unreiner Körper.

Mit Recht werden daher Husemann und Marmé als die Entdecker des Cytisusgiftes genannt. Was sie unter dem Namen Cytisin beschrieben, war ein krystallisiertes Alkaloïd, dessen Zusammensetzung sie durch die Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ angaben, und das mit Salpetersäure ein gut krystallisierbares Salz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{27}N_3O$, $2HNO_3 + 2H_2O$ bildete.

Da v. d. Moer mehrere Bedenken gegen die von Husemann und Marmé angewandte Bereitungsweise des Alkaloïds hatte, Bedenken, die ihn veranlafsten, nach einer anderen und besseren Bereitungsweise zu suchen, will ich vorher, so knapp wie möglich, die von den zuletztgenannten Untersuchern angewandte Methode ins Gedächtnis zurückrufen.

Husemann und Marmé ziehen die zu grobem Pulver gemahlenen Samen von *Cytisus Laburnum* wiederholt mit durch Schwefelsäure schwach sauer gemachtem Wasser aus. Die vereinigten Auszüge werden mit Kalk fast neutralisiert, nach Fällung des Präcipitats koliert und die Kolatur mit Bleiessig gereinigt. Das fast farblose Filtrat wird mittels Schwefelsäure vom noch gelösten Blei befreit, mit Soda neutralisiert, stark eingedunstet und dann unter Hinzufügung von so viel Soda, dafs die Reaktion schwach alkalisch bleibt, mit Tannin präcipitiert.

Die vom Präcipitat abfiltrierte Flüssigkeit wird durch Eindunstung zu einem kleineren Volumen gebracht und mit einer neuen Quantität Tannin gefällt. Die vereinigten Tanninpräcipitate werden, da sie beim Bewahren sich harzartig zusammenbacken und dann nur schwierig zerlegt werden

können, sogleich mit einem Übermafs fein geschlämmter Bleiglätte gemischt und damit so lange, unter fortwährendem Ergänzen des verdünsteten Wassers, auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse an kochenden Weingeist keine Gerbsäure mehr abgiebt. Alsdann wird die Masse getrocknet, pulverisiert und mit kochendem Weingeist ausgezogen. Der Auszug wird zur Sirupdicke eingedunstet, mit Salpetersäure zu stark saurer Reaktion und darauf mit einem 6- bis 8fältigen Volumen absoluten Alkohols vermischt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit von den gegetrennten harzartigen Verunreinigungen klar abgegossen, worauf, nach einigen Tagen ruhigen Stehens, das salpetersaure Cytisin herauskrystallisiert.

Um aus diesem Salz das freie Alkaloïd zu trennen, wird das gepulverte Nitrat mit warmer Kalilauge — die so konzentriert sein mufs, dafs sie bei der Erkaltung fest wird — übergossen und darauf das als eine ölige Schicht oben schwimmende, später festwerdende Cytisin mechanisch von der Kalilauge gesondert. Zur Befreiung von der anhängenden Lauge wird das Cytisin in eine kohlensäurehaltige Atmosphäre gelegt und mittels absoluten Alkohols vom gebildeten Kaliumkarbonat getrennt.

Die Bedenken gegen diese Methode betrafen:

1. Die Anwendung von Schwefelsäure bei der Ausziehung, da die Erfahrung gelehrt hat, dafs man dazu besser organische Säuren oder einfach Wasser anwendet. Letzteres schien hier empfehlenswert, weil schon der wässerige Auszug der Cytisussamen sauer reagiert.

2. Die Anwendung von Gerbsäure als Präcipitierungsmittel, weil das Tannat des Cytisins ziemlich leicht löslich ist in Wasser und diese Lösbarkeit durch Säuren oder Alkalien noch bedeutend gesteigert wird. Abwaschen des Tannats mit destilliertem Wasser verursacht also viel Verlust; unterläfst man dieses Abwaschen, so ist das durch Bleiglätte freigemachte Alkaloïd selbstverständlich nicht rein.

3. Die Zersetzung des Cytisinnitrats durch eine Kalilauge, wie Husemann und Marmé anwandten, da v. d. Moer bei der Ausführung dieses Verfahrens den Geruch von Trimethylamin wahrnahm und ein rotes Lackmuspapier, das über die Mischung gehalten wurde, sich blau färben sah.

4. Das Faktum, dafs die Methode von grofser Weitschweifigkeit nicht freizusprechen ist.

Bei dem Suchen nach einer besseren Bereitungsweise standen v. d. Moer etwa 30 kg Samen von *Cytisus Laburnum* zur Verfügung.

Die fein gemahlenen Samen wurden wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei eine milchige, sauer reagierende Flüssigkeit erhalten wurde, die nach Absetzen und Abgiefsen durch Benutzung der Winter-

kälte von 1886, und zwar durch Entfernung des in der Flüssigkeit entstandenen Eises konzentriert wurde. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde weiter gereinigt durch Fällung mit einer gesättigten Lösung neutralen Bleiacetats, Entfernung des noch vorhandenen Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas und Austreiben des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmung. Mit der also erhaltenen Flüssigkeit, die vollkommen farblos war, wurden nun folgende Versuche angestellt:

1. Ein Teil der Flüssigkeit wurde mit Phosphormolybdänsäure gefällt, das schnell abgewaschene Präcipitat in noch feuchtem Zustande mit einem Übermafs von Barytlösung auf dem Wasserbad erwärmt und schliefslich ganz getrocknet. Die trockene Masse wurde mit Alkohol von 90 Proz. ausgezogen und aus dem Filtrat der noch anwesende Baryt durch Kohlensäuregas entfernt.

Diese Methode konnte aber nicht völlig genügen, weil das durch Phosphormolybdänsäure erhaltene Präcipitat sich ziemlich bald bei dem Auswaschen mit Wasser zersetzt und ein unvollständiges Auswaschen Salpetersäure im Präcipitat zurückliefs, die bei der weiteren Behandlung mit Baryt in Baryumnitrat überging, das nicht durch die Kohlensäure zerlegt wird, also das freie Cytisin verunreinigt.

Zwar wurde aus diesem unreinen Cytisin durch Präcipitierung des Baryts, durch ein geringes Übermafs verdünnter Schwefelsäure und Entfernung der Schwefelsäure durch Digerieren mit Bleioxyd und endlich Entfernung des gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff ein reines Cytisin erhalten, aber dieses Verfahren machte auch diese Methode zu weitschweifig für weitere Anwendung.

2. Ein anderer Teil des gereinigten Auszugs wurde in der Kälte durch Kaliumquecksilberjodid präcipitiert. Das lichtgelbe Präcipitat, das nach einigem Stehen krystallinisch wurde, liefs sich leicht auswaschen; dasselbe wurde nach dieser Behandlung in noch feuchtem Zustande in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Nach Entfernung des Schwefelquecksilbers durch Filtrieren lieferte die eingedünstete Flüssigkeit Krystalle von jodwasserstoffsaurem Cytisin, die sich aber infolge ihrer leichten Löslichkeit nicht umkrystallisieren liefsen. Durch Behandlung des Jodids mit Silbernitrat wurden daraus leicht Krystalle von salpetersaurem Cytisin erhalten. Auch wurden durch Umsetzung mit Silbersulfat oder mit feuchtem Silberoxyd Cytisinsulfat und freies Cytisin aus dem Jodid dargestellt.

Auch bei Anwendung dieser Methode stellten sich Unbequemlichkeiten heraus, die wir hier nicht erörtern wollen, welche es aber wünschenswert machten, womöglich eine bessere Methode aufzufinden.

3. Im Vertrauen auf Husemann's und Marmé's Angaben war bis jetzt die Ausschüttelungsmethode nicht versucht worden. Bei einigen vorläufigen Versuchen zeigte sich aber, dafs Husemann und Marmé das Cytisin mit Unrecht als unlöslich in Chloroform bezeichnen. Es ergab sich bald, dafs Chloroform nicht nur ein gutes Lösungsmittel für das

freie Alkaloïd ist, sondern auch, dafs es beim Schütteln seiner wässerigen Lösung ziemlich leicht in das Chloroform übergeht. Dieses Resultat führte dazu, anstatt der weitschweifigen Methode Husemann's und Marmé's folgendes einfache Verfahren anzuwenden:

Der auf oben beschriebene Weise mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff gereinigte Auszug der Samen wird durch Zusatz von Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und alsdann wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der durch Abdestillieren eines grofsen Teils des Chloroforms konzentrierten Lösung wird durch Vermischen mit Äther eine vollkommen farblose, krystallinische Masse von freiem Cytisin erhalten. Durch Wiederholung der Lösung in Chloroform und Präcipitierung mit Äther läfst sich erforderlichen Falls das Alkaloïd reinigen.

Eigenschaften.

Das Cytisin krystallisiert in farblosen, geruchlosen Krystallen, die in Wasser sich sehr leicht zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit auflösen. Das Alkaloid ist eine starke Basis, die nicht nur die Hydroxyde der schweren Metalle aus ihren Salzen präcipitiert, sondern selbst aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei macht. Dennoch kann ein grofses Übermafs von Ammoniak auch Cytisin aus seinen Salzen frei machen, wie sich ergiebt bei der Ausschüttelung einer durch Ammoniak stark alkalisch gemachten Lösung von Cytisinnitrat mit Chloroform. Das getrennte Chloroform läfst bei der Verdunstung eine bedeutende Quantität freien Alkaloids zurück. Auch aus der Lösung der Salze mehrerer Alkaloide, z. B. des Strychnins, Cocains, Chinins u. s. w., scheidet Cytisin die freie Basis aus.

Bei langem Aufbewahren in feuchter Luft wird das ursprünglich farblose Cytisin gelb bis braun und zerfliefst. Auch ein wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser. Chloroform und Alkohol gewährt schliefslich ein mehr oder weniger gefärbtes Produkt. Durch Einwirkung wasserstoffperoxydhaltigen Äthers tritt die braune Farbe ziemlich bald ein; diese Färbung beim Stehen an der Luft oder bei wiederholtem Umkrystallisieren ist daher ohne Zweifel die Folge einer Oxydation.

Durch Erhitzung der krystallisierten, freien Basis während einiger Stunden bei 110° C. fand kein Verlust an Gewicht statt, woraus v. d. Moer schlofs, dafs das Cytisin wasserfreie Krystalle bildet. Bei noch stärkerer Erhitzung kann, wie schon von Husemann und Marmé nachgewiesen ist, das Cytisin sublimiert werden. Bei Anwesenheit von Luft wird aber bei dieser Temperatur ein Teil des Alkaloids zersetzt;

sehr schön sublimiert erhielt v. d. Moer das Cytisin, indem er es in einer Röhre erhitzte, die schon geraume Zeit vorher mit einer zweiten Röhre in Verbindung gebracht war, welche alkalische Pyrogallollösung enthielt, oder auch durch Erhitzung in einer Röhre, aus der die Luft durch Kohlensäure verdrängt war.

Der Schmelzpunkt vollkommen farblosen, reinen Cytisins liegt nach v. d. Moer bei 150 bis 151,5° C. (nicht korrigiert), was nicht vollkommen mit der Angabe Husemann's und Marmé's stimmt, die 154,5° C. ermittelten.

Löslichkeit. Eine grofse Anzahl Versuche hinsichtlich der Löslichkeit des Cytisins in mehreren Lösungsmitteln sind von v. d. Moer angestellt worden, weil die bis jetzt erwähnten Angaben sich teilweise als unrichtig erwiesen und überhaupt sehr unvollständig waren. So liest man in „Die Pflanzenstoffe von Husemann und Hilger II, 1028" „Von Wasser wird es in jedem Verhältnis, beinahe ebenso leicht auch von Weingeist gelöst; dagegen löst es sich in wasserfreiem Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie gar nicht (Husemann)". Bei seinen Löslichkeitsbestimmungen brachte v. d. Moer das auf 20° bis 30° erwärmte Lösungsmittel in Berührung mit einem Übermafs des Alkaloids, liefs die Mischung einige Zeit stehen, die Lösung bis auf 15° C. erkalten und darauf eine genau abgemessene Quantität derselben verdunsten. Weiter wurde von der Lösung bei der nämlichen Temperatur das spez. Gewicht bestimmt, um die gelöste Quantität in Gewichtsprozenten ausdrücken zu können. In der folgenden Tabelle stellen wir die Resultate dieser zahlreichen Versuche zusammen.

Lösungsmittel	bei 15° C.	bei höherer Temperatur
Wasser	in jedem Verhältnis	nimmt die Löslichkeit in allen genannten Flüssigkeiten zu.
Verdünnter Alkohol	idem.	
Absoluter Alkohol	idem.	
Chloroform	idem.	
Äther (S. G. 0,725)	0,302 Proz.	
Äther (alkoholfrei)	unlöslich	
Benzol	1,26 Proz.	
Petroleumäther	unlöslich	
Amylalkohol	0,303 Proz.	
Schwefelkohlenstoff	unlöslich	
Essigsaurer Äthyläther	sehr leicht	

Namentlich die erhebliche Löslichkeit in Chloroform zieht in diesen Angaben die Aufmerksamkeit auf sich. Wie es möglich war, dafs die

früheren Forscher das Cytisin als so gut wie unlöslich in Chloroform beschreiben, will uns nicht einleuchten. Jedenfalls ist diese Beobachtung v. d. Moer's, welche nicht nur zu einer besseren Bereitungsweise, sondern auch zu einer geeigneten Bestimmungsmethode Anlafs gab, als sehr wichtig zu bezeichnen.

Optisches Drehungsvermögen. Bei der Untersuchung des Einflusses des Cytisins auf das polarisierte Licht, worüber bis jetzt nichts bekannt war, benützte v. d. Moer einen Laurent'schen Halbschattenapparat. Als Lichtquelle diente stets die Natriumflamme, so dafs alle Angaben sich auf das gelbe Licht D beziehen. Stets wurde der Durchschnitt von zwölf Bestimmungen genommen; die spezifische Rotation wurde mit Hilfe der Formel: $[\alpha]_D = \frac{100a}{l+c}$ berechnet. Die Resultate dieser Bestimmungen erhellen aus den folgenden Angaben.

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	c	l	t	α
Cytisin in Wasser	−120°	2	2	12° C.	−4° 48′
„ „ Alkohol 90 Vol.-Proz.	−100° 25′	2	2	12° C.	−4° 1′
„ „ Chloroform	−65° 25′	2	2	12° C.	−2° 37′
Cytisinnitrat in Wasser	−90° 10′	5	2	11° C.	−9° 1′
„ „ „	−89° 20′	2,5	2	11° C.	−4° 28′

Reaktionen. Da man bis jetzt noch nicht im Besitze einer empfindlichen und charakteristischen Reaktion auf Cytisin war, wurde das Verhältnis der reinen Basis gegenüber einer grofsen Anzahl von Reagentien untersucht. Es gelang v. d. Moer eine sehr charakteristische Reaktion zu entdecken. Sie ist folgende:

1. Übergiefst man das freie Alkaloid oder seine Salze mit einer Lösung eines Ferrisalzes, so entsteht eine rote Färbung, fügt man zu diesem rot gefärbten Cytisin einige Tropfen einer Lösung von Wasserstoffperoxyd, so verschwindet die Farbe, um alsdannn bei Erwärmung auf dem Wasserbade sich in blau zu verwandeln. Empfindlichkeit 0,00005 g.

Zur Kennzeichnung dieser Reaktion sei noch folgendes erwähnt: Die durch Eisenchlorid verursachte rote Farbe verschwindet bei Verdünnung mit Wasser. Andere Ferrisalze verursachen die nämliche Rotfärbung, der Eisenammoniakalaun ist dem Eisenchlorid vorzuziehen,

weil seine frisch bereitete Lösung fast farblos ist. Ist die Wasserstoffperoxydlösung konzentriert, so ist die Erwärmung auf dem Wasserbade überflüssig, da die blaue Farbe alsdann schon in der Kälte eintritt. Beim Verdunsten zur Trockne auf dem Wasserbade erhält sich die blaue Farbe und kann so tagelang unverändert bewahrt werden. Zu dieser Beständigkeit fügt sich noch die Eigenschaft, dafs das blaugefärbte Produkt durch Ammoniak rotviolett gefärbt wird, um dann durch Zusatz von Säure wieder blau zu werden, ein Farbenwechsel, der mehrmals wiederholt werden kann.

Durch Kali- oder Natronlauge verschwindet die blaue Farbe, die sich durch Säuren nicht wiederherstellt.

Es scheint, dafs diese blaue Farbe einem Oxydationsprodukt des Cytisins eigen ist, denn auch nach Erwärmung von Cytisin mit Chlor-, Brom- oder Jodwasser wird dasselbe — obgleich in viel geringerem Mafse — durch Ferrisalze blau gefärbt. Wird Cytisin mit Wasserstoffperoxyd allein oder nur mit Eisenchloridlösung erwärmt, so entsteht keine Blaufärbung. Die Reaktion tritt noch deutlich auf mit $^1/_{20}$ mg Alkaloid; sie ist deshalb empfindlicher als die physiologische Reaktion auf Frösche.

In Bezug auf das Verhalten anderer Alkaloide zu diesem Reagens (Fe_2Cl_6 und H_2O_2), fand v. d. Moer, dafs folgende Alkaloide, welche aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Benzol ausgeschüttelt werden können, Strychnin, Brucin, Emetin, Chinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Delphinin, Veratrin, Codeïn, Thebaïn und Narceïn sich nicht blau färben.

Auch das durch Chloroform oder Amylalkohol aus der alkalisch gemachten Lösung ausgeschüttelte Narceïn, Morphin, Solanin, Saponin und Salicin liefern keine Blaufärbung.

Bezüglich des weiteren Verhaltens des Cytisins gegen Reagentia beobachtete v. d. Moer folgendes:

2. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bleibt Cytisin sowohl in der Wärme als in der Kälte ungefärbt.

3. Erdmann's Reagens färbt orangegelb. Auch beim Übergiefsen eines Körnchens Cytisinnitrats entsteht eine orangegelbe Färbung.

4. Mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, bleibt Cytisin in der Kälte farblos, doch wird es bei Erwärmung orangegelb und der Rückstand auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge dunkelbraun.

5. Bromwasser verursacht in der Lösung des Cytisins erst ein weifses, nach Beifügung von mehr Bromwasser ein orangefarbiges Präcipitat, das beim Erwärmen rot wird.

6. Während Radziwillowicz angiebt, dafs Platinchlorid selbst in den stärksten Lösungen direkt kein Präcipitat verursacht, beobachtete v. d. Moer, dafs in nicht zu stark verdünnten Lösungen ein gelbes, anfangs flockiges, jedoch später krystallinisch werdendes Präcipitat entsteht, das aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden kann und dann in feinen gelben Nädelchen erscheint, die einigermafsen an Chininchromat erinnern. In absolutem Alkohol und in Äther sind diese Krystalle nur sehr wenig löslich.

7. Goldchlorid giebt in der Lösung ein gelbes Präcipitat, das ebenfalls nach einiger Zeit krystallinisch wird. Durch Abwaschen mit absolutem Alkohol und Äther können diese Krystalle gereinigt werden.

8. Die Lösungen werden präcipitiert durch Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure (1 : 30 000), Gerbsäure, Pikrinsäure. Quecksilberchlorid giebt kein Präcipitat in der Lösung der Cytisinsalze, wohl aber in der Lösung der freien Basis ein weifses Präcipitat, das bald krystallinisch wird.

9. Keine Färbung oder Präcipitierung wurde wahrgenommen mit den folgenden Reagentien: Fröhde's Reagens, konzentrierte H_2SO_4 und Ceriumoxydul, konzentrierte H_2SO_4 und Vanadinsäure, konzentrierte H_2SO_4 und Kaliumdichromat, starker Salzsäure bei Kochhitze, Jodsäure und Fehling's Probeflüssigkeit. Sogar in der 10proz. Lösung des Cytisinnitrats entsteht keine Fällung durch Kaliumdichromat, Kaliumchromat, gelbes und rotes Blutlaugensalz und Rhodankalium.

Zusammensetzung. Um die Zusammensetzung des Cytisins zu bestimmen, wurden an erster Stelle eine Anzahl Elementaranalysen ausgeführt.

Die Resultate waren folgende:

I.	0,2054 g	Cytisin	lieferten	0,5206 g	CO_2	und	0,1697 g	H_2O
II.	0,2412 g	„	„	0,6054 g	CO_2	„	0,1556 g	H_2O
III.	0,2045 g	„	„	0,5226 g	CO_2	„	0,1592 g	H_2O
IV.	0,2279 g	„	„	0,5726 g	CO_2	„	0,1723 g	H_2O

oder in Prozenten ausgedrückt:

	I.	II.	III.	IV.	durchschnittlich
C	69,123	68,449	69,691	68,946	68,946 Proz.
H	8,908	7,126	8,649	8,400	8,270 „

Bei drei Stickstoffbestimmungen wurde hintereinander gefunden.

	I.	II.	III.	durchschnittlich
N	14,21	14,68	14,52	14,47 Proz.,

woraus sich ein durchschnittlicher Sauerstoffgehalt berechnen läfst von:

O 8,314 Proz.

Die Formel, welche auch auf Grund der noch zu erwähnenden Molekulargewichtsbestimmung am meisten mit den gefundenen Werten übereinstimmt, ist $C_{11}H_{16}N_2O = 192$; dieselbe verlangt folgenden Prozentgehalt: C = 68,755, H = 8,333, N = 14,583 und O = 8,329.

Diese Formel weicht also bedeutend ab von der, welche Husemann angegeben hat, nämlich: $C_{20}H_{27}N_3O = 325$ mit einem berechneten Prozentgehalt von: C = 73,846, H = 8,307, N = 12,923 und O = 4,924.

Bei dem bedeutenden Unterschied in den Resultaten der Elementaranalysen mufste es von grofsem Interesse sein, eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts auszuführen. Dazu wurden an erster Stelle einige Bestimmungen des Platinagehaltes im bei 110° C. getrockneten Doppelsalz gemacht:

I.	0,2001 g	Pt-Doppelsalz lieferten	0,0491 g Pt	= 24,537 Proz.
II.	0,2066 g	„ „	0,0507 g Pt	= 24,535 „
III.	0,1953 g	„ „	0,048 g Pt	= 24,577 „
IV.	0,126 g	„ „	0,0306 g Pt	= 24,460 „
			also durchschnittlich	= 24,527 „

Wenn man das Atomgewicht von Pt = 194,5 und das von Cl = 35,37 annimmt, so führen diese Platinbestimmungen zu einem Molekulargewicht des Cytisins = 190,1. Zweitens wurden auch einige Goldbestimmungen des Cytisingolddoppelsalzes ausgeführt, und zwar mit den folgenden Resultaten:

I.	0,2552 g	Au-Doppelsalz lieferten	0,0941 g Au	= 36,873 Proz.
II.	0,2216 g	„ „	0,0817 g Au	= 36,868 „
III.	0,1598 g	„ „	0,0594 g Au	= 37,171 „
			also durchschnittlich	= 36,970 „

Mit dem Atomgewicht von Gold = 196,8 berechnet sich aus der gefundenen Quantität das Molekulargewicht des Cytisins = 193. Wiewohl also auch diese Ziffern für die Formel $C_{11}H_{16}N_2O = 192$ sprechen,

hielten wir es für erwünscht, das Molekulargewicht noch auf eine andere Weise zu bestimmen und wählten dazu die Raoult'sche Methode. Über das Resultat der kryoskopischen Bestimmungen mit Urethan (Äthylkarbaminat) im Eykman'schen Apparat, giebt v. d. Moer folgendes an. In 12,01 g Urethan wurden hintereinander gelöst:

	Gelöst	Prozente	Gefundene Depression	Depressionsprozente	Molekulargewicht
I.	Cytisin: 0,1925 g	1,577	0,403	0,2556	199,5
II.	„ 0,1302 g	2,624	0,674	0,2568	198,5

Auch die kryoskopische Bestimmung beweist also, dafs die von Husemann für Cytisin aufgestellte Formel $C_{20}H_{27}N_3O$, Molekular-Gewicht = 325, nicht richtig ist, während sie für das von v. d. Moer gefundene Molekulargewicht 192 eine bedeutende Stütze gewährt.

Salze. Die einfachen Salze des Cytisins sind ohne Ausnahme sehr leicht löslich in Wasser, sogar in dem Mafse, dafs sie sich nicht durch Umkrystallisieren aus dieser Flüssigkeit reinigen lassen. Auch in absolutem Alkohol lösen sich die Salze leicht auf. Das Nitrat gehört zu den in Alkohol am wenigsten löslichen Salzen und konnte daher durch Umkrystallisieren aus Alkohol in grofsen Krystallen erhalten werden. Bestimmungen der Zusammensetzung des Sulfats, Hydrochlorids und Hydrojodids, von denen besonders das erste leicht zerfliefst, wurden daher unterlassen. Von dem Nitrat, das sich als ein wasserhaltiges Salz ergab, wurden Krystallwasserbestimmungen ausgeführt. In einem von ihm selbst bereiteten Nitrat und in einem Cytisinnitrat, das von Merck in den Handel gebracht ist, fand v. d. Moer 7,6 und 7,7 Proz. Wasser, was also etwas mehr ist, als die Formel $C_{11}H_{16}N_2O$, $HNO_3 + H_2O$ erfordert. Während Husemann das Cytisin als zweisäurige Basis annimmt, ist es nach v. d. Moer nur einsäurig. Demnach ist die Zusammensetzung von

Cytisinnitrat nach Husemann $C_{20}H_{27}N_3O$, $2HNO_3 + 2H_2O$
„ v. d. Moer $C_{11}H_{16}N_2O$, $HNO_3 + H_2O$
Cytisinplatindoppelsalz nach Husemann $C_{20}H_{27}N_3O$, $2HCl$, $2PtCl_2$
„ v. d. Moer $(C_{11}H_{16}N_2O, HCl)_2$, $PtCl_4$
Cytisingolddoppelsalz nach Husemann $C_{20}H_{27}N_3O$, $2HCl$, $2AuCl_3$
„ v. d. Moer $C_{11}H_{16}N_2O$, HCl, $AuCl_3$.

Zersetzungsprodukte. Eine Untersuchung der Substitutions- und Zersetzungsprodukte des Cytisins, die vielleicht Aufklärung über

den Bau des Alkaloidmoleküls hätten gewähren können, mufste, durch den veränderten Wirkungskreis v. d. Moer's, fast ganz unterbleiben. Bei der Bereitung des Alkaloids nach der Methode von Husemann, namentlich bei der Zerlegung des Cytisinnitrats mit konzentrierter Kalilauge, sah v. d. Moer das Alkaloid sich gelb färben, ferner nahm er gleichzeitig die Entwickelung alkalisch reagierender, nach Trimethylamin riechender Dämpfe wahr.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt er unter den Zersetzungsprodukten: Oxalsäure und Ammoniak. Bei zwei Bestimmungen erhielt er 11,26 und 11,475 Proz. Ammoniak.

Von dem roten Präcipitat, das sich durch Zusatz von Bromwasser im Überschufs zu Cytisinlösung bildet, wurde eine beträchtliche Quantität zu einer näheren Untersuchung gesammelt, letztere mufste aber aus obigen Gründen vorläufig aufgeschoben werden.

Quantitative Bestimmung. Bei der grofsen Löslichkeit des Cytisins und der dadurch bedingten mühsamen Abscheidung mittels Ausschüttelungsflüssigkeiten, sowie in Ermangelung eines geeigneten Präcipitierungsmittels konnte eine Gewichtsbestimmung kaum in Betracht gezogen werden; es wurde deshalb zur eventuellen Bestimmung des Alkaloids in Lösungen das Verhalten gegen das Mayer'sche Reagens untersucht. Aus einer Anzahl von Versuchen ergab sich, dafs, in einer durch Schwefelsäure schwach sauer gemachten Lösung, bei einer Verdünnung von 1 : 200,1 ccm Mayer'sche Lösung (bereitet durch Lösung von 13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ in Wasser zu einem Volumen von 1000 ccm) 0,0087 g Cytisin entsprach.

Nachweis. Der Nachweis des Cytisins macht den Gegenstand des vierten Abschnitts der Dissertation aus. Durch Citate aus Marmé, Husemann u. a. wird dargethan, dafs der Nachweis kleiner Quantitäten Cytisins, in Ermangelung einer empfindlichen und charakteristischen Reaktion und bei den bisher unrichtigen Ansichten über die Löslichkeit des Alkaloids in den gebräuchlichen Ausschüttelungsflüssigkeiten, bis jetzt ziemlich unmöglich war. Zwar wurde schon von Radziwillowicz angegeben, dafs man einer Lösung von Cytisinnitrat, welche durch Ammoniak alkalisch gemacht ist, das Cytisin vermittelst Ausschüttelung mit Amylalkohol entziehen kann, jedoch es fehlte an einer empfindlichen Identitätsreaktion, um zu beweisen, dafs das getrennte Alkaloid in der That Cytisin war. Der Ausspruch Marmé's: „Der gerichtlich-chemische

Nachweis einer Cytisinvergiftung dürfte unter allen Umständen auf grofse Schwierigkeiten stofsen und wenig Aussicht auf Erfolg darbieten" hatte daher bisher noch seine Gültigkeit.

Nach den Untersuchungen von v. d. Moer sind wir jetzt im Besitz einer scharfen und zuverlässigen Nachweisungsmethode des Cytisins. Sie beruht auf der Anwendung von Dragendorff's Methode, unter Verwendung der bis jetzt nicht wahrgenommenen Löslichkeit des Cytisins in Chloroform, sowie auf der Anwendung der im vorstehenden beschriebenen empfindlichen und sehr charakteristischen Reaktion v. d. Moer's. Letzterer wies nach, dafs die saure Lösung des Cytisins an Petroleumäther, Benzol und Chloroform nichts abgiebt, dafs auch aus der alkalisch gemachten Lösung nichts durch Petroleumäther aufgenommen wird, dafs dieselbe aber an Benzol Spuren, an Amylalkohol deutlich nachweisbare Quantitäten, dagegen an Chloroform die gröfste Quantität Cytisin abgiebt. Weiter wurde nachgewiesen, dafs — wie bei der Unlöslichkeit des Cytisins in Äther zu erwarten war — die Methode von Stas-Otto zur Ausmittelung des Cytisins unbrauchbar ist. Die Abänderung Valser's (mit Essigäther) kann wohl angewandt werden, jedoch steht sie der Ausschüttelung mit Chloroform nach.

Die Resultate der Untersuchungen an verschiedenen Tieren führten zu den folgenden Resultaten:

1. Nach Cytisinvergiftung *„per os"* sind die erbrochene Masse und der Harn an erster Stelle zu untersuchen.

2. Nach subkutaner Einspritzung einer geringen Dosis Cytisins ist der Harn das geeignetste Untersuchungsmaterial.

3. Cytisin, als Salz oder als solches gegeben, wird innerhalb 24 Stunden mit dem Urin völlig ausgeschieden. Bei Vergiftung mit Blättern, Samen oder anderen cytisinhaltigen Pflanzenteilen, könnte die Dauer der Ausscheidung länger währen, indessen ist sie, wie aus Experimenten erhellt, schon in verhältnismäfsig kurzer Zeit beendet.

Toxische Eigenschaften. Im fünften Abschnitt beschreibt v. d. Moer, nachdem er die Resultate anderer Forscher erwähnt hat, eine Anzahl Versuche an Fröschen, Katzen und Hunden, wobei jedoch nur das bestätigt werden konnte, was schon von früheren Forschern mitgeteilt war. In Bezug auf die Dosis letalis giebt er die folgende, aus den Angaben von Radziwillowicz und Marmé's zusammen-

gesetzte Tabelle, worin alle Angaben sich auf die Einführung durch subkutane Injektion beziehen.

Radziwillowicz		Marmé	
Tiergattung	Dosis	Tiergattung	Dosis
Hunde	4 mg per kg	Hunde von 10 bis 15 kg. .	60 bis 100 mg
Katzen . . .	3 „ „ „	Katzen von 3 kg	30 bis 50 „
Ratten . . .	20 „ „ „	Junge Tauben von 300 g	3 „
Cavias. . . .	37 „ „ „	Kaninchen von 1,5 bis 2 kg	50 bis 80 „
Ziegen . . .	109 „ „ „	Junge Ziegen von 2,5 b. 3 kg	300 bis 400 „
Hühner . . .	10 „ „ „	Eulen von 500 g	1 „
Tauben . . .	13 „ „ „	Frösche von 40 bis 70 g.	2 bis 4 „
Frösche. . .	25 „ „ „		
Schnecken .	8 „ „ „		

Weiter teilt v. d. Moer einiges mit über die Wirkung des Cytisins auf das Blut, die Cirkulation, das Herz, das Gehirn, das verlängerte Mark, das Rückenmark und die Nerven. In der Meinungsverschiedenheit zwischen Prévost und Binet, welche in der durch Cytisin verursachten Nervenlähmung so gut wie keinen Unterschied sehen, von der, welche durch Curare verursacht wird, und Radziwillowicz und Marmé, welche eine vom Centrum nach der Peripherie fortschreitende Lähmung annehmen, stellt sich v. d. Moer auf die Seite der letzteren.

Im sechsten Abschnitt werden einige Punkte über die Behandlung bei Vergiftung mit Cytisin und über die therapeutische Anwendung des Goldregens und seines Alkaloids mitgeteilt. Daraus ergiebt sich, dafs das Cytisin in letzter Zeit von Kobert als Heilmittel empfohlen ist in all den Fällen, wo der Blutdruck niedrig ist und die Blutgefäfse erschlafft sind, wie bei paralytischer Migräne und Melancholie, sowie auch — als Diureticum — in einigen Fällen von Hydrops und Ödem. Professor Kraepelin zu Dorpat wendet das Cytisin jetzt in seiner psychiatrischen Klinik an, in denjenigen Fällen von Abulie und Melancholie, welche eine zu geringe Versorgung mit Blut des Gehirns vermuten lassen. Als Maximaldosis für Menschen giebt Kraepelin 10 mg Cytisinnitrat an, subkutan eingeführt. Er rät aber an, stets mit kleineren Dosen (3 bis 5 mg) anzufangen.

Über die Giftigkeit einiger anderen Papilionaceae handelt der achte Abschnitt der Dissertation. Hiervon verdient namentlich der Teil, der

sich auf das Alkaloid des *Ulex europaeus* L. (Dornstrauch oder Ginster) bezieht, unsere Aufmerksamkeit.

Lange bevor man an die Möglichkeit der Identität von Ulexin und Cytisin dachte, also auch bevor Kobert[1] seine Vermutung über die Identität beider Basen ausgesprochen hatte, war schon von v. d. Moer, sowohl auf Grund eigener Untersuchungen mit den beiden Basen, als auch auf Grund der Mitteilungen von Gerrard und Symons über Ulexin, angenommen, dafs das sogenannte Ulexin aus *Ulex europaeus* vollkommen mit dem aus *Cytisus Laburnum* erhaltenen Cytisin übereinstimmt.

Die von Gerrard und Symons[2] mitgeteilten Untersuchungen bestätigten nicht nur die Richtigkeit von v. d. Moer's Untersuchungsresultaten des Ulexgiftes, sondern lehrten auch, dafs die erstgenannten Forscher mehrere Eigenschaften des Ulexins wahrgenommen hatten, welche von letztgenanntem auch bei dem von ihm ausführlicher studierten Cytisin gefunden waren.

Obschon die Zusammensetzung des Ulexins nach Gerrard und Symons durch die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ ausgedrückt wird und Cytisin nach v. d. Moer die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}N_2O$ besitzt, meint letzterer, dafs die Identität dieser beiden Alkaloide doch nicht zweifelhaft sein kann. Die alsdann entstehende Frage, ob die von Gerrard und Symons angenommene Formel mit H_{16} oder die von v. d. Moer mit H_{14} die richtige sei, wird erst zur Genüge beantwortet werden können, wenn man eine gröfsere Anzahl gut übereinstimmender Elementaranalysen beider Alkaloide zur Verfügung hat, oder wenn man auf Grund des Studiums der Substitutions- und Zersetzungsprodukte eine genauere Kenntnis vom chemischen Bau der Alkaloidmoleküle erhalten haben wird.

Einstweilen meint v. d. Moer — und meines Erachtens mit vollkommenem Recht — seine Formel behaupten zu müssen, weil sie nicht nur übereinstimmt mit den von ihm selbst ausgeführten Bestimmungen, sondern auch, weil die von Gerrard und Symons gefundenen Werte ebenso gut oder sogar besser in Übereinstimmung gebracht werden können mit der Formel $C_{11}H_{16}N_2O$, als mit ihrer eigenen Formel $C_{11}H_{14}N_2O$. Dies ergiebt sich, wenn wir die für die beiden Formeln berechneten Quantitäten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit den

[1] D. med. Wochenschr. 8. Mai 1890, p. 406.

[2] The Pharm. Journ. and Transact. 22. Juni 1889, p. 1029.

von Gerrard und Symons für Ulexin und den von v. d. Moer für Cytisin gefundenen Ziffern vergleichen.

	I. Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$	II. Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$	III. Gefunden von Gerrard u. Symons	IV. Gefunden von v. d. Moer
C	69,42	68,755	68,60	68,946 Proz.
H	7,38	8,333	7,20	8,270 „
N	14,77	14,583	14,20	14,470 „
O	8,42	8,329	10,00	8,314 „

Man ersieht hieraus, dafs wenigstens die von Gerrard und Symons für Kohlenstoff und Stickstoff gefundenen Daten besser übereinstimmen mit den sub II. berechneten Werten, als mit der von diesen Forschern selbst angegebenen Formel (I): $C_{11}H_{14}N_2O$. Die bedeutend abweichenden Werte, welche Gerrard und Symons für den Sauerstoffgehalt fanden, lassen sich weder mit ihrer eigenen, noch mit v. d. Moer's Formel in Einklang bringen; sie sind sehr wahrscheinlich, wenigstens teilweise, eine Folge davon, dafs sie durch einen zu gering gefundenen Gehalt an Wasserstoff zu viel Sauerstoff berechneten.

Der berechnete Platingehalt in den Alkaloiddoppelverbindungen beträgt für:

$2C_{11}H_{14}N_2O, H_2PtCl_6$ . . . . . 24,68 Proz.
für $2C_{11}H_{16}N_2O, H_2PtCl_6$ . . . . . 24,536 „

Gerrard und Symons fanden als Durchschnitt von zwei Bestimmungen 24,52 Proz. Pt; v. d. Moer als Durchschnitt von vier Platinbestimmungen im Cytisindoppelsalz 24,527 Proz., und als Durchschnitt von zwei Platinbestimmungen des Ulexindoppelsalzes 24,55 Proz. Alle gefundenen Werte, auch die von Gerrard und Symons, sprechen also für v. d. Moer's Formel.

Ähnlich verhält es sich auch mit der von Gerrard und Symons analysierten Bromverbindung, dem Tribromulexin. Für die von ihnen angenommene Formel $C_{11}H_{11}Br_3N_2O$ ist die berechnete Quantität Brom 56,17 Proz., für die Formel $C_{11}H_{13}Br_3N_2O$ hingegen nur 55,49 Proz. Die Quantität Brom, welche Gerrard und Symons fanden, betrug 55,41 Proz. und gewährt also einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von v. d. M. angenommenen Formel $C_{11}H_{16}N_2O$.

Nachdem v. d. Moer noch einige Punkte besprochen hat, worin Cytisin und Ulexin übereinstimmen, unter denen auch die gleiche physiologische Wirkung vorkommt, giebt derselbe eine Tabelle, woraus —

mit Berücksichtigung der oben angeführten scheinbaren Unterschiede — die Identität von Cytisin und Ulexin deutlich erhellt.

Cytisin	Ulexin
Molekulargewicht: 192 v. d. Moer	190 Gerrard und Symons.
Formel: $C_{11}H_{16}N_2O$ v. d. M.	$C_{11}H_{14}N_2O$ G. und S.
Sublimierbar im Vakuum. Husemann und v. d. M.	idem G. und S.
Schmelzpunkt 152° bis 152,5° v. d. M.; 154° H.	151° C. G. und S., 152° v. d. M.
Krystalle, wasserfrei, H. und v. d. M.	idem G. und S.
„ löslich in Wasser, Alkohol u. Chloroform v. d. M.	idem G. und S.
„ schwer löslich in Benzol v. d. M.	idem
„ unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff u. Petroleumäther v. d. M.	idem G. und S. und v. d. M.
„ löslich in Amylalkohol v. d. M.	
Platingehalt im Doppelsalz 24,527 Proz. v. d. M. (berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$ 24,536 Proz.)	24,520 Proz. G. u. S.; 24,55 Proz. v. d. M. (berechnet f. $C_{11}H_{14}N_2O$ 24,68 Proz.)
Goldgehalt im Doppelsalz 36,970 Proz. v. d. M. (berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$ 37 061 Proz.)	37,490 Proz. G. und S. (berechnet f. $C_{11}H_{14}N_2O$ 37,20 Proz.)
Bromgehalt der Tribromverbind.: $C_{11}H_{13}Br_3N_2O$ (berechn.) 55,49 Proz.	idem gefunden 55,41 Proz. G. und S. (berechnet f. $C_{11}H_{11}Br_3N_2O$ 56,17 %)
wird gelb bis braun bei Stehen an der Luft v. d. M.	idem v. d. M.
Mit Bromwasser erst ein weifses und dann ein orangefarbiges Präcipitat v. d. M.	idem G. und S.
Mit Eisenchlorid rot, darauf Wasserstoffperoxyd hinzugefügt, blau und alsdann, bei Hinzufügung von Ammoniak, violett v. d. M.	verhält sich vollkommen gleich v. d. M.

Im letzten Abschnitt der Dissertation werden einige Vergiftungsfälle bei Menschen mit verschiedenen Teilen des Goldregens und ein Vergiftungsfall mit den Samen von *Ulex europaeus* erwähnt, während in einer „Nachschrift" der vorläufigen Mitteilung Partheil's, welche während des Druckens der Dissertation in den Berichten d. d. chem. Ges. — 24. November 1890 — erschien, noch einige Worte gewidmet werden.

Herr Partheil meint aus seinen Untersuchungen schliefsen zu dürfen, dafs auch die Zusammensetzung des Cytisins durch die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ ausgedrückt wird. Man kann aber den von Partheil ge-

gebenen Ziffern zunächst keinen allzu grofsen Wert beilegen, da er dasselbe Alkaloid in der Platinadoppelverbindung $C_{11}H_{14}N_2O$, 2HCl. $PtCl_4$ als zweisäurige Basis, und in der Golddoppelverbindung $C_{11}H_{14}N_2O$, HCl. $AuCl_3$ als einsäurige Basis annimmt. Was uns am meisten befremdet, ist das Faktum, dafs Partheil, wo er für den Goldgehalt Werte (37,22 Proz.) findet, welche sehr gut übereinstimmen mit den von v. d. Moer (36,972 Proz.) und von Gerrard und Symons (37,49 Proz.) gefundenen, er für die Platindoppelverbindung einen Platingehalt (32,44 32,46, 32,45 Proz.) angiebt, der von den durch die anderen Forscher bestimmten (resp. 24,527 und 24,52 Proz.) sehr verschieden ist.[1]

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

31. Notiz über Angelicasäure.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 27. XII. 1890.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Angelicasäure und ihrer Isomeren, der Methylcrotonsäure (Tiglinsäure), machte ich vor 12 Jahren die Beobachtung[2], dafs eine Angelicasäure, welche damals bereits mehr als 25 Jahre in der Sammlung des Universitätslaboratoriums zu Halle aufbewahrt worden war, aus reiner Methylcrotonsäure bestand, trotzdem dieselbe in ihrer Form der Säure entsprach, die ich seiner Zeit aus

[1] Diese scheinbare Anomalie findet eine einfache Erklärung in der bisher unbekannten Thatsache, dafs das Cytisin und das Ulexin die Fähigkeit besitzen, je zwei Reihen von Platinsalzen zu bilden:

Cytisin, H_2PtCl_6	Ulexin, H_2PtCl_6
$(Cytisin)_2H_2PtCl_6$	$(Ulexin)_2H_2PtCl_6$

Ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei den Golddoppelsalzen beider Basen obzuwalten. Das von A. Partheil beschriebene Platindoppelsalz des Cytisins entspricht in seiner Zusammensetzung nicht dem von Harnack und Meyer dargestellten Platinsalze des Pilocarpins $(C_{11}H_{16}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, dem Doppelsalze einer Base, mit der sonst das Cytisin in der Zusammensetzung und auch in mancher anderen Beziehung eine gewisse Ähnlichkeit zeigt. Die Untersuchungen von A. Partheil werden auch wohl nach dieser Richtung hin Aufklärung schaffen.

2. Januar 1891. E. Schmidt.

[2] Annalen d. Chem. 208, 265.

Angelicawurzel nach dem Verfahren von Meyer und Zeuner[1] isolierte. Im Anschluſs an die Beobachtungen von Demarçay[2] über die Umwandlung von Angelicasäure in Methylcrotonsäure durch Wärme, suchte ich damals jene auffallende Erscheinung durch die Bemerkung zu erklären, „die Umwandlung von Angelicasäure in Methylcrotonsäure scheint sich mit der Zeit auch schon bei der einfachen Aufbewahrung zu vollziehen".

In der jüngsten Zeit teilte R. Fittig[3], im Anschluſs an seine Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf Angelicasäure und Maleïnsäure, mit, daſs die Angelicasäure (aus Römisch-Chamillenöl dargestellt), welche er zu seinen früheren Versuchen benutzt hätte, ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt (44° C.) beibehalten, mithin in 12 Jahren, entgegen obiger Vermutung, keine Veränderung bei der Aufbewahrung erlitten habe. Fittig fügt daher hinzu, daſs hierdurch die von mir seiner Zeit ausgesprochene Vermutung, Angelicasäure scheine bei längerer Aufbewahrung in Methylcrotonsäure überzugehen, sehr unwahrscheinlich gemacht werde.

Die Fittig'sche Beobachtung hat mich veranlaſst, auch die von mir vor 12 Jahren aus Angelicawurzel dargestellte Angelicasäure einer Prüfung nach dieser Richtung zu unterziehen. Dabei hat es sich ebenfalls herausgestellt, daſs auch diese Säure sich weder in dem Äuſseren, noch in dem Schmelzpunkte in der Zwischenzeit verändert hat. Der Schmelzpunkt wurde auch jetzt noch, wie vor 12 Jahren, bei 45° C. gefunden. Die gleiche Beobachtung machte ich an Angelicasäuren anderen Ursprungs. So schmolz z. B. die Angelicasäure, welche E. Bosetti[4] vor 8 Jahren als Spaltungsprodukt des krystallisierten Veratrins, sowie R. Külz[5] ebenfalls vor 8 Jahren als Spaltungsprodukt des Laserpitins isolierte, ebenfalls noch bei 45° C.

Herr Obermedizinalrat Professor Dr. L. A. Buchner hatte ferner die Güte, mir den Rest der Angelicasäure zur Prüfung zu überlassen, welche er vor nahezu 50 Jahren aus Angelicawurzel darstellte. Es sei mir gestattet, Herrn Buchner auch an dieser Stelle für dieses überaus freundliche Entgegenkommen meinen verbindlichen Dank auszusprechen zu dürfen.

---

[1] Ibid. 55, 317.
[2] Compt. rend. 10, 83, 906.
[3] Annalen d. Chem. 259, 6.
[4] Diese Zeitschr. 1883, 87.
[5] Ibid. 1883, 171.

Es war wohl anzunehmen, dafs wenn die Angelicasäure wirklich die Fähigkeit besitzt, sich bei der Aufbewahrung in Methylcrotonsäure zu verwandeln, diese Veränderung wohl an diesem historischen Präparate hätte inzwischen eingetreten sein müssen. Die beiden Präparate, welche mir von dieser Angelicasäure vorlagen, waren noch nicht vollständig gereinigt, sondern mit Valeriansäure in gröfserer oder geringerer Menge vermischt. Es gelang jedoch durch Abkühlen daraus prächtige Krystalle von reiner Angelicasäure ohne jede Schwierigkeit zu isolieren. Durch starkes Abpressen zwischen Fliefspapier und darauffolgendes Trocknen über Schwefelsäure resultierten wohl ausgebildete, durchsichtige Krystalle, die sowohl im Schmelzpunkte (45° C.), als auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit denen der Angelicasäure übereinstimmten. Auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt der Krystalle zu 45° C. ermittelt.

Die vorliegende Angelicasäure hatte somit nach fast 50jähriger Aufbewahrung keine Umwandlung in Methylcrotonsäure erfahren. Hierdurch dürfte ein weiterer Beweis dafür erbracht sein, dafs die Angelicasäure durch längere Aufbewahrung allein, nicht in Methylcrotonsäure übergeht. Die Thatsache, dafs das seiner Zeit von mir untersuchte, mehr als 25 Jahre alte, unzweifelhaft aus Angelicawurzel dargestellte Sammlungspräparat von Angelicasäure nicht aus dieser Verbindung, sondern aus reiner Methylcrotonsäure, vom Schmelzpunkt 64° C., bestand, mufs daher durch andere, zunächst nicht zu ermittelnde Umstände bedingt sein.

Nach dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse der Bestandteile der Angelicawurzel kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs die Angelicasäure, entgegen den Angaben der meisten Lehr- und Handbücher der Chemie, weder frei, noch in Gestalt einer ätherartigen, durch Wasserdämpfe zersetzbaren Verbindung vorkommt. Schon L. A. Buchner[1] giebt an, dafs die Angelicasäure nicht durch bloſse Destillation der Angelicawurzel mit Wasser im freien Zustande erhalten werden kann, da das wässerige Destillat der Angelica nicht oder kaum sauer reagiert und nur ein neutrales ätherisches Öl enthält. Ebenso wenig vermochten Beilstein und Wiegand[2], sowie Naudin[3] aus dem durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnenen ätherischen Öle

[1] Buchner's Repert. 76, 165.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. 15, 1741.
[3] Ibid. 16, 1382.

der Angelicawurzel Angelicasäure zu isolieren. Dieses ätherische Öl besteht nach den Untersuchungen dieser Forscher im wesentlichen nur aus Terpenen.

Es liegt daher die Vermutung nahe, dafs die Angelicasäure nur als ein Zersetzungs- oder Spaltungsprodukt eines bisher nicht bekannten Bestandteiles der Angelicawurzel, bezüglich des sogenannten Angelicabalsams, unter dem Einflusse des Ätzkalks oder Ätzkalis, welche bei der Gewinnung derselben aus diesen Materialien zur Anwendung gelangen, anzusprechen ist. Es würden dann bei der Angelicawurzel ähnliche Verhältnisse obwalten wie bei der Sumbulwurzel, bei welcher ich vor einigen Jahren[1] den Nachweis geführt habe, dafs die daraus unter gewissen Bedingungen darstellbare Angelicasäure nur als ein Zersetzungsprodukt des sogenannten Sumbulbalsams durch Ätzkali anzusehen ist.

---

32. Über Meta-Nitrocumarin.

Von Dr. Carl Taege.

(Eingegangen den 30. XII. 1890.)

In Anschlufs an meine Untersuchungen über die beiden isomeren Nitrosalicylaldehyde[2], welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylaldehyd gebildet werden, habe ich mit denselben einige synthetische Versuche, behufs Darstellung von Nitrocumarinen, ausgeführt. Im nachstehenden erlaube ich mir über diese Verbindungen sowie über das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cumarin entstehende Nitrocumarin kurz Bericht zu erstatten.

Die ersten Angaben, welche über das Nitrocumarin vorliegen, sind die von Delalande[3] aus dem Jahre 1843. In denselben wird nur die Gewinnungsweise dieses Körpers durch Eintragen von Cumarin in rauchende Salpetersäure und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser, sowie das Verhalten des Nitrocumarins gegen Alkalien und Lösungsmittel beschrieben. Zwei Jahre später wendete sich daher Bleibtreu[4] in einer etwas polemisch gehaltenen Abhandlung gegen den Entdecker obigen Körpers und brachte für letzteren eine neue Formel bei.

---

[1] Diese Zeitschr. 1886, 528.

[2] Inaug.-Dissert. Marburg 1887 und Ber. d. D. chem. Ges. 1887, 2109.

[3] Annalen d. Chem. 45, 337.

[4] Ibid. 59, 191.

Die Versuche Bleibtreu's, Nitrocumarin in einer, der Darstellung der Cumarsäure aus Cumarin entsprechenden Weise, in eine nitrierte Cumarsäure überzuführen, waren nicht von Erfolg. Sonst liegen über das Nitrocumarin nur noch Angaben von Frapoli und Chiozza[1] vor, welche die Einwirkung reduzierender Agentien auf diese Verbindung und das hierbei entstehende Amidocumarin studierten. Seit dieser Zeit jedoch, d. h. seit dem Jahre 1855, fehlen anderweitige Notizen. Es ist dies um so wunderbarer, als gerade das Cumarin bis auf die jüngste Zeit ein fruchtbares Feld für Untersuchungen bildete, umsomehr als die Entdeckung Perkin's[2] der Synthese dieses Körpers denselben als den Prototyp einer ganzen Körperklasse kennen lehrten.

Gerade die Perkin'schen Resultate haben auch den Verfasser bewogen, sich eingehender mit dem Nitrocumarin zu beschäftigen, seine Synthese zu versuchen, die Stellung der Nitrogruppe darin festzusetzen, sowie das Verhalten desselben gegen oxydierende und reduzierende Agentien zu studieren.

Bevor jedoch zu diesen Arbeiten geschritten wurde, erschien es rätlich, das schon vorliegende Material noch einmal durchzuarbeiten, um etwaige Berichtigungen, wo es nötig erschien, vornehmen zu können.

Es wurde daher Nitrocumarin zunächst nach der alten Methode dargestellt.

Nitrierung des Cumarins.

Zur Nitrierung lag ein Cumarin vom Schmelzpunkt 67° vor, dasselbe war schön krystallisiert, schmolz scharf und sah blendend weifs aus, so dafs ich seine chemische Reinheit voraussetzen durfte.

Ich trug dieses Cumarin in kleinen Portionen in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, in der es sich jedoch verhältnismäfsig schwer auflöste. Die Lösung wurde durch Umrühren mit einem Glasstab befördert. Nachdem eine gröfsere Menge des Cumarins in dieser Weise verarbeitet worden war, liefs ich die braungefärbte Säure in kaltes Wasser einfliefsen, wodurch ein weifser Körper abgeschieden wurde. Auf einem Filter gesammelt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, stellte es sich jedoch heraus, dafs das Reaktionsprodukt noch stark nach Cumarin roch und der Schmelzpunkt desselben durchaus kein konstanter war, dafs somit die Nitrierung keine ausreichende gewesen sein konnte. Ich trug daher die Gesamtmenge

[1] Annalen d. Chem. 95, 253.

[2] Annalen d. Chem. 117, 230; Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1599.

dieses Produktes noch einmal in Salpetersäure ein und erwärmte dieselbe etwa auf 50°. Jetzt war die Einwirkung der Salpetersäure intensiver, indem sich die Flüssigkeit erhitzte, rote Dämpfe ausstiefs und die Lösung schnell vor sich ging. Aufs neue mit Wasser ausgefällt, haftete der Masse zwar noch immer ein Cumaringeruch an, jedoch war derselbe bei weitem schwächer als vorher.

Nachdem somit auf letzterem Wege eine vollständigere Nitrierung des Cumarins erzielt wurde, als bei gewöhnlicher Temperatur, führte ich die Nitrierung desselben, behufs Gewinnung gröfserer Quantitäten von Nitrocumarin, nur nach diesem Verfahren aus. Die auf diese Weise gewonnenen Reaktionsprodukte löste ich nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und starkem Auspressen in siedendem Alkohol auf und überliefs die erzielten Lösungen der Krystallisation. Die nach dem Erkalten in reichlicher Menge ausgeschiedenen weifsen Nadeln sammelte ich auf einem Saugfilter, um dieselben dann in gleicher Weise umzukrystallisieren. Durch Eindampfen der Mutterlaugen und wiederholtes Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Krystalle resultierten weitere Mengen obiger Verbindung.

Das auf diese Weise erhaltene Nitrocumarin bildete, übereinstimmend mit den Angaben der Litteratur, weifse, geruchlose Nadeln, welche bei 187° C. schmolzen. Wurde das Nitrocumarin zwischen Uhrgläsern sublimiert, so sank der Schmelzpunkt desselben auf 183° C. Bleibtreu giebt als Schmelzpunkt des Nitrocumarins bei 170° C. an.

In Alkalien löste sich das Nitrocumarin mit intensiv gelber Farbe leicht auf und wurde durch Säuren daraus unverändert wieder abgeschieden. Im Gegensatz zu dem nicht nitrierten Cumarin löste es sich in Äther und Alkohol nur schwer auf, leichter löst es sich in Chloroform, in Wasser dagegen nur, wenn es im zugeschmolzenen Rohr damit erhitzt wurde.

Zwischen Uhrgläsern erhitzt, schmilzt es und sublimiert dann in einer Form, die an die der sublimierten Benzoesäure erinnert; eine Zersetzung wurde hierbei nicht wahrgenommen.

Das geschmolzene Nitrocumarin erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallinisch, ohne die weifse Farbe zu verlieren. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2837 g Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Spirale verbrannt, lieferten:

CO_2 0,5875 = 56,46 Proz. C.
H_2O 0,0698 = 2,73 „ H.

II. 0,2854 g Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Spirale verbrannt, lieferten:

CO_2 0,5898 = 56,35 Proz. C.
H_2O 0,0712 = 2,77 Proz. H.

Berechnet für $C_9H_5(NO_2)O_2$
C = 56,54 Proz.
H = 2,61 Proz.

Über die Stellung der Nitrogruppe in obigem Nitrocumarin.

Nachdem ich nach vorbehandeltem Verfahren reines Nitrocumarin erhalten hatte, lag es mir vor allem daran, die Stellung der Nitrogruppe in demselben kennen zu lernen.

Es ist dies eine Aufgabe, welche keine besonderen Schwierigkeiten bietet, indem sie, entsprechend dem Nitrosalicylaldehyd, durch Überführung in eine, ihrer Konstitution nach bekannte Säure gelöst werden kann. Hierbei war die Erwägung maſsgebend, daſs, wenn die Zimmtsäure bei der Oxydation in Benzoesäure übergeht, eine Oxyzimmtsäure sich in eine Oxybenzoesäure, eine Nitrooxyzimmtsäure sich somit in eine Nitrooxy. benzoesäure umwandeln lassen muſs. eine Vermutung, welche sich völlig bestätigte.

Ich löste zu diesem Zwecke eine gewisse Menge Nitrocumarin in verdünnter Kalilauge, erhitzte die gelbe Lösung auf dem Wasserbade und setzte so lange Kaliumpermanganatlösung zu, bis ein einfallender Tropfen eine bleibende Rotfärbung herbeiführte. Alsdann konzentrierte ich die filtrierte Flüssigkeit durch Eindampfen und säuerte sie nach dem Erkalten mit Salzsäure an. Es wurde hierdurch ein weiſser Körper ausgefällt, welcher leicht aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte.

Die neue Verbindung bildete weiſse, nadelförmige Krystalle, welche durch Ätzalkalien gelb, durch Eisenchloridlösung blutrot gefärbt wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 228° C. Es war somit durch Oxydation des Nitrocumarins unsymmetrische Meta-Nitrosalicylsäure gebildet worden.

Das Nitrocumarin, welches durch direktes Nitrieren des Cumarins erhalten wird, geht also bei der Oxydation in eine Orthooxybenzoesäure über, in welche die Nitrogruppe in Bezug auf die Carboxylgruppe in die Metastellung eingetreten ist; in diesem Sinne darf dasselbe daher als Meta-Nitrocumarin bezeichnet werden.

Meta-Amidocumarin.

Das Amidocumarin war zwar, wie bereits erwähnt, schon im Jahre 1855 von Frapoli und Chiozza (l. c.) entdeckt worden, indessen habe ich dasselbe auf eine einfachere Weise als jene Forscher dargestellt.

Diese Forscher haben zuerst, allerdings vergeblich, versucht, eine Reduktion durch Wasserstoff im Entstehungsmomente, wie er aus einer Lösung des Nitrocumarins in Kalilauge entwickelt wird, herbeizuführen. Ebenso erwies sich unterphosphorigsaures Kali oder Ammoniak ohne reduzierende Wirkung. Der einzige Weg, auf dem die Reduktion gelang, war die Anwendung von Essigsäure und Eisenfeile, jedoch mufsten die Substanzen hierbei 24 Stunden lang mit einander in Berührung bleiben.

Die von mir angewendete Methode besteht darin, dafs eine beliebige Menge Nitrocumarin in etwas überschüssigem Salmiakgeist gelöst, die Lösung beinahe zum Kochen erhitzt und dann so lange eine Eisensulfatlösung zugesetzt wird, bis der entstehende Niederschlag rein schwarz aussieht. Man filtriert dann heifs ab, wäscht einige Male mit heifsem Wasser nach und läfst das Filtrat ruhig erkalten. Es scheiden sich dann alsbald die schon von Frapoli beschriebenen Nadeln von Amidocumarin aus.

Ich habe auf diese Weise das Amidocumarin in Krystallen von 12 cm Länge erhalten; dieselben sind von rechteckigem Querschnitt, etwa noch einmal so breit, wie dick, und von hellgelber Farbe. Aus dem ersten Filtrat gewonnen, sind sie von einer schwarzen, pulverförmigen Substanz bedeckt, welche sich jedoch durch Umkrystallisieren leicht entfernen läfst. In Wasser löst sich das Amidocumarin nur schwer in der Kälte, leicht dagegen beim Erwärmen auf, ebenso ist es leicht in heifsem Alkohol löslich. In Äther und Chloroform ist es so gut wie unlöslich.

Frapoli giebt den Schmelzpunkt des Amidocumarins zu 168° an. Ich habe denselben bei 164° gefunden.

Löst man Amidocumarin in Salzsäure auf und läfst die Lösung im Exsiccator verdunsten, so scheiden sich kleine Blättchen von salzsaurem Amidocumarin aus.

Die Analyse des Amidocumarins ergab:

0,2811 g Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegter Spirale verbrannt zu

CO_2, 0,6901 = 66,95 Proz. C.
H_2O 0,037 = 4,39 Proz. H.

Berechnet für $C_9H_7NO_2$
C = 67,08 Proz.
H = 4,34 Proz.

Meta-Amidocumarinplatinchlorid.

Löst man Amidocumarin in Salzsäure auf und setzt der Lösung Platinchlorid zu, so scheidet sich ein Niederschlag nur dann aus, wenn dieselbe konzentriert gewesen ist. Es steht diese Beobachtung nicht im Einklang mit den von Frapoli gemachten Angaben, nach denen das Platinsalz in Wasser unlöslich ist. Der erhaltene Niederschlag ist rötlich gefärbt. Wendet man verdünnte Lösungen an und läfst dieselben allmählich über Chlorcalcium verdunsten, so erzielt man dicke, rote Nadeln. Dieselben zersetzen sich, wenn man sie mit Wasser kocht; erwärmt man sie nur, so lösen sie sich jedoch darin auf.

Die Analyse ergab:

0,0559 g Platin in 0,2106 g Salz, d. h. 26,49 Proz.
Berechnet für
$(C_9H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$ 26,57 Proz.

Versuche der Überführung des Meta-Nitrocumarins in Meta-Nitrocumarsäure.

Die Überführung des Nitrocumarins in eine nitrierte Cumarsäure war schon von Delalande und später von Bleibtreu versucht worden. Ersterer hatte Nitrocumarin in Kalilauge gelöst und die Lösung dann gekocht; letzterer hatte Nitrocumarin mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit im Sieden erhalten. In beiden Fällen waren die Resultate ungünstige. Delalande hatte Zersetzungsprodukte erhalten, Bleibtreu dagegen durch Zersetzen der Flüssigkeit mit Salzsäure unverändertes Nitrocumarin gewonnen.

Als ich diese beiden Versuche wiederholte, kam ich zu denselben Ergebnissen.

Zur Gewinnung von Nitrocumarsäure behandelte ich zunächst Nitrocumarin, entsprechend dem Zwenger'schen Verfahren der Cumarsäuredarstellung, in einem Kolben mit kochender Kalilauge. Die ursprünglich gelbe Flüssigkeit wurde so lange im Sieden erhalten, bis sie, vom Drahtnetz entfernt, in kurzem erstarrte. Die Farbe war hierbei in Dunkelbraun übergegangen. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Salzsäure

angesäuert, mit heifsem Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Chlorkaliums verdünnt und alsdann abfiltriert. Es blieb auf dem Filter eine amorphe, flockige, schwarze Masse zurück, welche in Alkohol, Äther und Wasser fast unlöslich war, von Ammoniak jedoch ziemlich leicht aufgenommen wurde. Welcher Art dieser schwarze Körper gewesen ist, habe ich nicht weiter untersucht, da es mir nicht gelang, denselben durch Umkrystallisieren rein zu erhalten. Eine Verbindung, welche ich hätte als Meta-Nitrocumarsäure ansprechen können, war aus dem Reaktionsprodukte nicht zu isolieren.

Auch bei der Wiederholung der Bleibtreu'schen Versuche gelangte ich nur zu den von diesem Forscher beschriebenen negativen Resultaten.

In neuerer Zeit ist von Ebert[1]) eine Methode der Cumarsäuredarstellung gefunden worden, welche eine quantitative Ausbeute ergiebt, indem Cumarin zu diesem Zwecke mit Natriumäthylat am Rückflufskühler 1 bis $1^1/_2$ Stunde auf dem Sandbade erhitzt wird. Ich versuchte in verschiedenfach modifizierter Weise daher diese Methode für das Nitrocumarin nutzbar zu machen, jedoch erwies sich dasselbe gegen Natriumäthylat derartig widerstandsfähig, dafs meine Bemühungen vergeblich waren.

Ich löste zu diesem Zwecke 3 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol, trug dann in diese Lösung 10 g Nitrocumarin ein und erhitzte die bräunlich gefärbte Flüssigkeit zwei Stunden lang am Rückflufskühler auf einem Drahtnetz.

Einen Teil dieser Flüssigkeit befreite ich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erwärmen vom Alkohol und säuerte dieselbe dann mit Salzsäure an. Die ausgeschiedenen Flocken wurden aus Alkohol umkrystallisiert; sie erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als unverändertes Nitrocumarin.

Ein anderer Teil jener Flüssigkeit wurde in einem zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Zwar blieb die Flüssigkeit nicht ganz so klar, wie beim einfachen Erhitzen auf dem Drahtnetz, jedoch war die entstehende Trübung eine so geringe, dafs beim Filtrieren nur Spuren eines braun gefärbten Körpers auf dem Filter zurückgehalten wurden. Der Alkohol wurde daher aus der filtrierten Flüssigkeit verjagt und dieselbe hierauf mit Salzsäure übersättigt. Die hierdurch ausgeschiedene Verbindung erwies sich nach dem Umkrystallisieren jedoch ebenfalls nur

[1]) Annalen d. Chem. 226, 351.

als unverändertes Nitrocumarin. Das Resultat blieb auch im wesentlichen das gleiche, als das Nitrocumarin mit alkoholischer Natriumäthylatlösung zwei Stunden lang auf 180 bis 190° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wurde.

Vergleicht man die zur Überführung von Nitrocumarin in Nitrocumarsäure angewendeten Methoden, so gewinnt es den Anschein, als ob das Nitrocumarin eine gröfsere Beständigkeit Alkalien gegenüber zeigt, wenn man mit alkoholischen, als wenn man mit wässerigen Flüssigkeiten arbeitet.

Versuch ein Thio-Nitrocumarin darzustellen.

Es war F. Tiemann[1] gelungen, ein Thiocumarin zu erhalten, indem er Cumarin mit Phosphorpentasulfid bis auf den Schmelzpunkt des Cumarins im Paraffinbade erwärmte. Um ein entsprechendes Thionitrocumarin zu erzielen, mischte ich 3 g Nitrocumarin mit 3 g fein gepulvertem Phosphorpentasulfid im Mörser und füllte das graue Gemisch in ein Becherglaschen, welches ich dann in ein Schwefelsäurebad einsenkte. Ich erhitzte allmählich, ohne dafs eine Veränderung wahrgenommen werden konnte. Plötzlich jedoch, bei ungefähr 185°, sah ich, wie das Nitrocumarin schmolz und die ganze Masse unter Feuererscheinung explodierte. Es blieb infolgedessen in dem Gläschen nur eine schwarze, schmierige Kohle zurück.

Ein durch Kochen mit Alkohol aus dieser Masse gewonnener Auszug war schwach gelb gefärbt und hatte einen höchst widerwärtigen, lauchartigen Geruch. Beim Verdunsten desselben blieb eine gelbe, halbflüssige Substanz zurück. Dieselbe wurde ziemlich leicht von Schwefelkohlenstoff aufgenommen, konnte aber nicht krystallinisch daraus gewonnen werden. Beim Verbrennen auf dem Platinblech entwickelte sie grofse Mengen von SO_2. Auch nach dem Lösen in Alkohol und Äther blieb sie beim Abdunsten stets nur als schmierige Masse zurück, die selbst nach Wochen noch nicht erstarrte.

Dibrom-Metanitrocumarin.

Perkin[2] hat durch Eintragen von 14 Teilen Cumarin in eine Lösung von 16 Teilen Brom in CS_2 ein Bromcumarin, durch Aufhebung

[1] B. 19, 1661.

[2] Annalen d. Chem. 157, 116.

der doppelten Bindung der Seitenkette, erhalten. Diese Methode der Bromierung ergab beim Nitrocumarin nicht das entsprechende Resultat.

Da sich Nitrocumarin in CS_2 nur schwer löst, so löste ich dasselbe in Chloroform auf und goſs diese Lösung (von 1,5 g Nitrocumarin) in eine Lösung von 1,6 g Brom in Chloroform. Die bräunliche Flüssigkeit überlieſs ich der freiwilligen Verdunstung und erhielt hierdurch eine weiſse krystallinische Masse. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol gelöst und hieraus umkrystallisiert. Ich erzielte hierdurch wohl ausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 187°, welche jedoch kein Brom enthielten, demnach nur aus unverändertem Nitrocumarin bestanden.

Ich wiederholte daher den Bromierungsversuch in der Weise, daſs ich fein gepulvertes Nitrocumarin in dünner Schicht auf einem Uhrglase ausbreitete und dasselbe unter einer Glasglocke der Einwirkung von verdampfendem Brom aussetzte. Nach 3 Tagen war die weiſse Farbe des Nitrocumarins in Braun übergegangen; das trockene Pulver war in eine weiche, etwas schmierige Masse verwandelt, welche nach Tagen noch starken Bromgeruch exhalierte. Zur Entfernung des überschüssigen Broms wusch ich dieselbe auf einem Filter mit absolutem Alkohol aus und erhielt hierdurch ein weiſses Pulver, welches ich schlieſslich aus mäſsig erwärmtem Chloroform durch freiwilliges Verdunsten umkrystallisierte. Die erhaltenen Prismen schmolzen bei 151°; sie lösten sich leicht in Alkohol, Chloroform und Äther, dagegen nur schwer in CS_2 und Petroläther. Mit Kalilauge befeuchtet, wurden sie gelb; beim Erhitzen bis zum Schmelzen zersetzten sie sich unter Abscheidung freien Broms.

Die Analyse ergab folgendes:

0,2668 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, wurden mit Silbernitrat und konzentrierter Salpetersäure 3 Stunden lang auf 140° erhitzt. Das entstandene Bromsilber entsprach 0,1273 g Brom, d. h. 45,31 Proz.

0,249 g Substanz, in derselben Weise behandelt, ergaben einen Bromgehalt von 45,38 Proz. = 0,1129 g Brom.

Berechnet für $Br_2C_9H_5(NO_2)O_2$ 45,58 Proz.

Überführung der Nitrosalicylaldehyde in Nitrocumarine.

Wie bekannt, ist es Perkin zuerst gelungen, das Cumarin auf künstlichem Wege darzustellen. Seine Darstellungsmethode, Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen, ist später mannigfach variiert worden und hat entsprechend verschiedene

Cumarine ergeben. Dem Verfasser ist es gelungen, auch das Nitrocumarin nach der Perkin'schen Methode synthetisch zu gewinnen und hierdurch einen erneuten Beweis für deren mannigfache Anwendbarkeit zu erbringen.

Von dem von mir dargestellten (l. c.) unsymmetrischen Meta-Nitrosalicylaldehyd (Schmelzpunkt 125°) wurden 3 g in 5 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 5 g frisch entwässertem, fein gestofsenem Natriumacetat im Kölbchen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler eine Stunde lang gekocht. Die gelb gefärbte Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Wurde sie, noch vor dem Festwerden, in kaltes Wasser gegossen, so schied sich ein öliger Körper ab, welcher allmählich zu einem festen Kuchen erhärtete. Dieser Kuchen löste sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. Ich krystallisierte ihn aus Alkohol um und erhielt hierdurch grofse, weifse Krystalle. Dieselben liefsen sich ohne Zersetzung langsam sublimieren und besafsen den Schmelzpunkt 112°.

Ich war zunächst der Meinung, dafs in jenen Krystallen eine Nitroacetumarsäure vorläge; ergab doch der Salicylaldehyd bei analoger Behandlung Acetcumarsäure. In dieser Voraussetzung versuchte ich daher das Silbersalz und Baryumsalz dieser vermeintlichen neuen Säure darzustellen.

Ich löste zu diesem Zwecke einige Gramm des Körpers in Ammoniak und erwärmte die Lösung so lange, bis kein freies Alkali mehr wahrgenommen werden konnte. Alsdann setzte ich Silbernitrat zu und filtrierte den sofort entstehenden Niederschlag ab. Als ich jedoch bei der Wasserbestimmung das Salz im Porzellantiegel im Trockenschrank auf 100° Grad erhitzte, bemerkte ich, wie sich am Deckel ein weifses Sublimat von nadelförmiger Beschaffenheit ansetzte. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 124 bis 125°, wurde mit Eisenchlorid blutrot gefärbt und gab mit Phenylhydracinreagenz einen Niederschlag.

Gegen die Vermutung, Nitrocumarsäure vor mir zu haben, sprach entschieden das Verhalten dieses Sublimats gegen Phenylhydracin. Dasselbe wies vielmehr auf einen Aldehyd hin.

Ich untersuchte deshalb auch das Baryumsalz, welches sich beim Übersättigen des fraglichen Körpers mit Baryumhydroxyd bildete, auf seine aldehydischen Eigenschaften. Salzsäure schied daraus einen weifsen

(Fortsetzung im Heft II.)

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 35,9 — Mk. 1. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

EINBAND-DECKEN

zum

Archiv der Pharmacie

für 1890

ganz in der bisherigen Ausführung. Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von 70 Pf. in Briefmarken franko bezogen werden

von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12. Zimmerstrasse 3/4.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Lehrbuch

der

Organischen Chemie

von

Emil Erlenmeyer.

Neunte Lieferung.

(Erster Theil. III. Band. Lieferung 1.)

Herausgegeben von

Prof. Dr. O. Hecht in Würzburg.

gr. 8. geh. Ladenpreis 6 ℳ. [21]

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [7]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert, [2]
Apotheker
in **Edenkoben.**

Archiv für Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

GUSTAV FOCK, Antiquariat,
Leipzig, Neumarkt 40, 38I und 17I,
empfiehlt sein reichhaltiges Lager

chemischer Literatur,

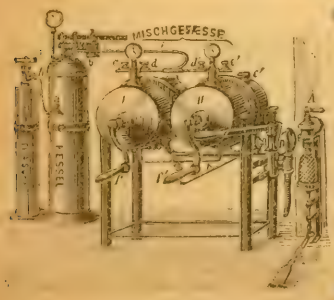
über das ein Catalog (Verz. 33) erschienen ist, welcher gratis und franco zu Diensten steht.

Magnesit-Mehl $^0/_0$ K. 3 Mk. ab Schlesien, ab Stettin $4^1/_2$ Mk., Metall- u. Silberputz u. Schleifmehl $^0/_0$ K. 10—12 Mk. u. Tripel a. Art off. Bruck's Magnesit-Gruben-Comtoir, Berlin S.O. [2]

[8] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei *M.* 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachsthum.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]



E. ALISCH & Co.

Hofkupferschmiede,

BERLIN, Lindenstr. 20/21

empfiehlt

Mineralwasser-Apparate

mit Verwendung flüssiger Kohlensäure von 200—2000 Mk. [3]

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 2.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 23. März.

INHALT.

Seite

Carl Taege, Über Meta-Nitrocumarin (Schlufs) 81

Ferdinand Oswald, Über die Bestandteile der Früchte des Sternanis *(Illicium anisatum)* 84

(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

O. Wallach, Über die Terpene der Massoyrinde . . . 116

F. A. Flückiger, Abstammung der Aloë 121

Georg Zölffel, Über die Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen 123

Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Eingegangene Beiträge.

Robert Otto, Die Krystallform des Methylacetanilids (sog. Exalgin).

Robert Otto, Bildung von Dithionat aus primärem Natriumsulfit mittels Jod.

Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt:

Über Pseudocodeïn.

Über neue Alkaloide aus Sabadillsamen.

Rohrzucker aus der Ipecacuanhawurzel.

(Geschlossen den 15. III. 1891.)

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Inserate u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

Körper von denselben Eigenschaften, wie sie obiges Sublimat besafs, ab. Eine Analyse des Salzes ergab folgendes:

$$Ba = 26{,}10 \text{ Proz.}$$
$$H_2O = 10{,}51 \text{ Proz.}$$

Diese Werte sind dieselben, wie sie das Baryumsalz des Nitrosalicylaldehyds vom Schmelzpunkt 125° liefert. Da auch die sonstigen Eigenschaften damit übereinstimmten, so konnte es nicht zweifelhaft sein, dafs sowohl jenes Sublimat, als auch der aus der Baryumverbindung abgeschiedene Körper nichts anderes als unveränderter, bezüglich regenerierter Meta-Nitrosalicylaldehyd sind. Da jedoch die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gebildeten Krystalle beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 120° eine beträchtliche Menge Essigsäure abgaben, so darf, unter Berücksichtigung der erzielten analytischen Daten, wohl angenommen werden, dafs die nach obigen Angaben gewonnene, bei 112° schmelzende Verbindung als ein Acetylnitrosalicylaldehyd und nicht als eine Nitroacetcumarsäure anzusprechen ist.

Die Elementaranalyse dieser fraglichen Verbindung ergab folgendes:

0,212 g Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter Spirale verbrannt:

$$CO_2\ 0{,}4031 = 51{,}89 \text{ Proz. C.}$$
$$H_2O\ 0{,}0707 = 3{,}71 \text{ Proz. H.}$$

Die Nitroacetcumarsäure $C_{11}H_9NO_6$ erfordert:

$$C = 52{,}19 \text{ Proz.}$$
$$H = 3{,}58 \text{ Proz.}$$

während der Nitroacetylsalicylaldehyd, $C_9H_7NO_5$, beansprucht:

$$C = 51{,}69 \text{ Proz.}$$
$$H = 3{,}34 \text{ Proz.}$$

In derselben Weise wie der unsymmetrische Nitrosalicylaldehyd wurde auch der von mir dargestellte (l. c.) benachbarte Nitrosalicylaldehyd (Schmelzpunkt 107°) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. Es enstand hierbei eine Verbindung von grofser Ähnlichkeit mit der soeben besprochenen. Krystallform und Farbe war die gleiche, der Schmelzpunkt differierte nur um einen Grad. Aus dem Silbersalz, welches ich analoger Weise erhielt, resultierte ein Sublimat von den nämlichen Eigenschaften, wie das vorhin besprochene. Ich wurde hierdurch eine Zeit lang zu der Vermutung geführt, dafs beide Nitrosalicylaldehyde dasselbe acetylierte Produkt ergeben hätten. Wenn

jedoch durch Erhitzen auf höhere Temperatur die Acetylgruppe aus diesen Verbindungen wieder entfernt wurde, so traten die beiden Ausgangskörper in ihrer Verschiedenheit deutlich wieder zu Tage. Dort zeigte das Zersetzungsprodukt den Schmelzpunkt 124°, hier 107°, also den Schmelzpunkt des betreffenden Aldehyds.

Es wird demnach durch Erhitzen auf dem Dampfbade weder aus dem einen noch dem anderen Nitrosalicylaldehyd ein Cumarin gebildet, sondern es werden acetylierte Nitrosalicylaldehyde erzeugt.

Ich wiederholte deshalb die gleichen Versuche mit beiden Nitrosalicylaldehyden derart, dafs ich den Inhalt des Kölbchens auf dem Drahtnetz über der Gasflamme zum Kochen brachte.

Der Aldehyd vom Schmelzpunkt 125° ergab einen Körper von nicht einheitlicher Zusammensetzung, wenigstens war der Schmelzpunkt kein konstanter. Da ich annahm, dafs ein Teil des zuerst entstehenden im vorstehenden beschriebenen Nitroacetylsalicylaldehyds noch nicht zu Nitrocumarin umgesetzt worden wäre, so erhitzte ich zur Zersetzung desselben das gesamte Reaktionsprodukt im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 190°. Der hierdurch entstandene Krystallbrei zeigte die deutliche Reaktion eines Aldehyds. Um diesen zu entfernen, wurde die Gesamtmenge getrocknet und verschiedene Male mit erwärmtem Alkohol ausgeschüttelt. Es blieb hierbei ein gelb gefärbter Körper zurück, welcher weder mit Eisenchlorid noch mit Phenylhydracin reagierte. Derselbe wurde vorsichtig zwischen Uhrgläsern sublimiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 183°. In Kalilauge gelöst und mit Kaliumpermanganat oxydiert, ergab er eine hoch schmelzende Nitrosalicylsäure. (Schmelzpunkt 228°).

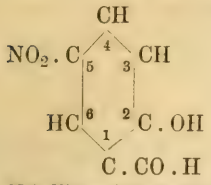
Es wird also der Nitrosalicylaldehyd (Schmelzpunkt 125°) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf freiem Feuer in ein Nitrocumarin verwandelt, und zwar in dasselbe, welches durch direktes Nitrieren des Cumarins erhalten wird. Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0,2511 g Substanz ergaben 0,5201 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

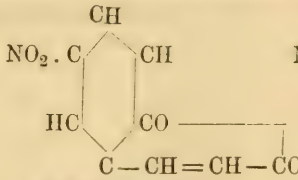
Gefunden:	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)O_2$:
C 56,49	56,54
H 2,70	2,61

Die Konstitution des unsymmetrischen Nitrosalicylaldehyds, des daraus durch Synthese darstellbaren Nitrocumarins, sowie der aus

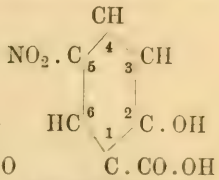
beiden Verbindungen durch Oxydation entstehenden Nitrosalicylsäure dürften durch die nachstehenden Formeln zum Ausdruck kommen:



Meta-Nitrosalicylaldehyd
(unsymmetrisch)
$COH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$
Schmelzpunkt 125°



Meta-Nitrocumarin
(unsymmetrisch)
Schmelzpunkt 187°



Meta-Nitrosalicylsäure
(unsymmetrisch)
$CO.OH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$
Schmelzpunkt 228°

Wie oben erörtert ist, hatte der benachbarte Meta-Nitrosalicylaldehyd (Schmelzpunkt 107°) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade, ebenso wie der unsymmetrische Meta-Nitrosalicylaldehyd, nur einen acetylierten Aldehyd ergeben. Wurde die Temperatur dagegen auf freier Flamme bis zum Kochen der Flüssigkeit gebracht, diese dann in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Öl nach dem Erstarren in gleicher Weise behandelt, wie es soeben beschrieben wurde, so entstand ein weifser krystallinischer Körper, der in Alkohol, Äther, Chloroform löslich war, der ferner in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert eine niedrig schmelzende und zwischen Uhrgläsern leicht sublimierende Nitrosalicylsäure gab. Leider waren mir mehrere Versuche mifslungen, so dafs ich zur Elementaranalyse kein genügendes Material mehr übrig hatte.

Nach Analogie mit dem unsymmetrischen Meta-Nitrosalicylaldehyd (Schmelzpunkt 125°) dürfte dieses Produkt wohl ebenfalls als ein Nitrocumarin anzusprechen sein. Dasselbe schmolz bei 172°. Ob letzteres Nitrocumarin auch bei der Nitrierung des Cumarins gebildet wird, habe ich nicht konstatieren können.

33. Über die Bestandteile der Früchte des Sternanis.

(Illicium anisatum.)

Von Dr. Ferdinand Oswald.

(Eingegangen den 29. XII. 1890.)

Zu den Gliedern der Familie der *Magnoliaceae - Wintereae*, welche für die Pharmacie eine gewisse Bedeutung erlangt haben, gehört in erster Linie der Sternanis, *Illicium anisatum*. Dieser im Süden Chinas heimische Baum, welcher meist eine Höhe von 6 bis 8 m erreicht, liefert die überaus charakteristisch gestalteten Sternanisfrüchte. Dieselben waren in ihrer Heimat bereits seit nahezu 1000 Jahren, bei uns erst seit etwa zwei Jahrhunderten als Volksheilmittel beliebt und geschätzt und daher unter den offizinellen Drogen verzeichnet. Erst als im Jahre 1880 in Hamburg einige von tötlichem Ausgang begleitete Verwechslungen von echten Sternanisfrüchten mit den sehr ähnlichen, aber giftigen Früchten von *Illicium religiosum* vorfielen, fand sich die Pharmakopöekommission veranlafst, den Sternanis wohl für immer aus unserem Arzneischatz zu streichen. Dessenungeachtet bildet derselbe wegen seines Reichtums an ätherischem Öl auch heute noch einen geschätzten Handelsartikel, dessen äufserst lückenhafte chemische Kenntnis daher wohl zu erweitern verlohnt. Eine Veranlassung hierzu lag umsomehr vor, als Herr Professor Eijkman[1] während seines Aufenthaltes in Japan die Früchte des dort heimischen, falschen Sternanis, *Illicium religiosum*, einer genaueren Untersuchung bezüglich ihrer Bestandteile unterzogen hatte. Nach diesen Angaben enthalten die sogenannten Shikimifrüchte: Eugenol, Shikimène, eine terpenartige Verbindung, Safrol, Protocatechusäure, sowie eine neue, von dem Verfasser als „Shikiminsäure" bezeichnete Säure, auf deren gleichzeitiges Vorkommen im echten Sternanis Eijkman ebenfalls bereits hinweist. Als Ursache der tötlichen Wirkung des falschen Sternanis gelang es Eijkman, das Shikimin, einen stickstofffreien Körper, zu ermitteln, der sich gegen Lakmus neutral verhält und sich nicht als Glykosid erwies. Bei dieser Mannigfaltigkeit an organischen Verbindungen in einer verwandtschaftlich so nahestehenden Pflanze durfte ich hoffen, auch bei den Früchten von *Illicium anisatum* bezüglich der näheren Bestandteile zu günstigen Resultaten zu gelangen. Ich unter-

[1] Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas Leide 1886, Tome IV et V.

nahm es daher auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Ernst Schmidt in erster Linie nach dem von Eijkman eingeschlagenen Verfahren, die Bestandteile des Sternanis zu erforschen.[1]

Die in der Litteratur vorliegenden Angaben über die Bestandteile des Sternanis sind nur sehr spärlich gesät.

Die älteste von Meifsner herrührende Analyse des Sternanis findet sich in dem chemischen Taschenbuch für 1818 und 1819 verzeichnet und ist von dort bis in die neueste Zeit in fast alle gröfseren Werke über pharmaceutische Warenkunde übergegangen. Dieselbe enthält folgende, zum Teil sehr befremdende Angaben:

Nach Meifsner geben 100 Teile vollkommener Früchte 78,4 Gehäuse und 21,6 Samen.

Es enthalten 100 Teile	Gehäuse.	Samen.
Ätherisches Öl	5,3	1,8
Grünes, fettes Öl	2,8	—
Fettes Öl, in Äther leicht, in Alkohol schwer löslich	—	17,9
Talgartiges Fett, in Alkohol und Äther leicht löslich	—	1,6
Rotbraunes, in Äther unlösliches Harz	10,7	2,6
Gerbstoffhaltigen Eztraktivstoff	3,2	—
Bitteren Extraktivstoff	—	2,1
Gummigen Extraktivstoff	7,6	23,0
Extraktivstoff	2,1	4,2
Gummi	6,0	1,2
Stärke durch Kali ausgezogen	19,8	6,4
Benzoesäure	0,2	—
Äpfelsäure, sauren äpfelsauren Kalk und Extraktivstoff	8,4	4,8
Oxalsauren Kalk	—	0,4
Holzfaser	26,4	29,4
Wasser	8,4	4,2

Das ätherische Öl ist nach Meifsner frisch wasserhell, später gelblich, von angenehmem, süfslich anisartigem Geruch und Geschmack, dünnflüssig, wird bei $+2{,}5^{0}$ C. noch nicht fest, ist leichter als Wasser und ziemlich flüchtig.

Aufserdem heben Husemann-Hilger[2], ebenso wie Flückiger[3] für die Früchte des Sternanis ganz besonders den Reichtum an Zucker

[1] Inaug.-Dissert. Marburg 1889.

[2] Husemann-Hilger: Pflanzenstoffe. Berlin 1882. p. 601.

[3] Flückiger: Pharmakognosie des Pflanzenreichs 1883. p. 855.

hervor, der alkalische Kupfertartratlösung in der Kälte nicht reduziere. Diese Angaben haben sich bei näherer Prüfung mehr oder weniger als ungenau erwiesen, und habe ich mich daher bemüht, dieselben nach Möglichkeit richtig zu stellen, bezw. zu erweitern.

Die für diese Arbeit erforderlichen Früchte, sowie das ätherische Öl und das Gemisch von Phenolen bezog ich, mit Ausnahme einiger kleinerer Proben, von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig, der ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank für die Unterstützung ausspreche, die sie meiner Arbeit durch Isolierung der Phenole aus einer gröfseren Menge ätherischen Öles zu teil werden liefs.

I. Ätherisches Öl.

Um zunächst die auffallenden Angaben Meifsner's in betreff des Gehaltes an fettem, bezw. ätherischem Öle zu prüfen, wurden je 20,0 Schalen und Samen zunächst grob gepulvert und dann in Soxhlet'schen Apparaten mit Petroleumäther erschöpft, der zuvor aus dem Wasserbade bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur ektifiziert war. Die ätherischen Lösungen wurden durch ganz gelindes Erwärmen vom Äther befreit und der Rückstand, welcher sich aus fettem und ätherischem Öle zusammensetzte, nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen. Hierauf wurde das ätherische Öl durch Hindurchleiten eines kräftigen Stromes von Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand im Luftbade bis zum konstanten Gewicht bei 102° getrocknet und abermals gewogen. Durch letztere Wägung erfuhr ich direkt die Menge des vorhandenen fetten Öles, während die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung dem Gehalt an ätherischem Öl entsprach. Die Resultate dieser Versuche waren folgende:

	Gehäuse	Samen	
A. Fettes Öl	1,13	22,9	Proz.
	1,47	21,7	„
im Mittel	1,30	22,3	Proz.
B. Ätherisches Öl	6,11	3,0	„
	5,20	2,4	„
im Mittel	5,65	2,7	Proz.
Asche	2,81	2,46	„

Das fette Öl war infolge seines Gehaltes an Chlorophyll lebhaft grün gefärbt und schied in der Kälte talgartige Massen ab. Eine im weiteren Verlaufe der Arbeit vorgenommene Destillation der grob-

gepulverten Früchte mit gespannten Wasserdämpfen ergab für 7,7 kg eine Ausbeute von 330,0 g, was nahezu 4,30 Proz. entspricht. Schimmel & Co. erzielen durch höheren Dampfdruck und vollkommenere Apparate eine durchschnittliche Ausbeute von 5 Proz.[1]. Das durch Rektifikation gereinigte und vom Wasser befreite Öl besitzt eine blafsgelbe Farbe, angenehm milden Geruch und süfsen Geschmack; es zeigt ein spez. Gewicht von 0,985 bei 15° und 0,980 bei 20°. Flückiger sagt über dasselbe[2]: „Branntwein, den man mit Sternanisöl bereitet, nimmt einen etwas anderen Geruch und Geschmack an, als Getränke, welche mit dem Öle des Anis oder Fenchels gewürzt sind. Ein schärferes Merkmal zur Unterscheidung des Sternanisöles giebt es nicht." Welcher Körper diese Verschiedenheit bedingt, ist vorläufig nicht ermittelt. Da aufser Geruch und Geschmack auch die leichte Krystallisationsfähigkeit des Öles unterhalb 15° C., sowie die Form und der Schmelzpunkt (21 bis 22° C.) der Krystalle für das Vorhandensein reichlicher Mengen von Anethol sprachen, so konnte von einer weiteren Untersuchung des festen, aus Anethol bestehenden Anteiles des Sternanisöles abgesehen werden.

a) Phenol.

Behandelt man das naturelle ätherische Öl in einem Scheidetrichter mit Kalilauge von 5 bis 10 Proz., so beginnt sich letztere bei längerer Einwirkung und häufigem Umschütteln allmählich zu bräunen. Durch Zusatz von etwas Alkohol kann eine rasche Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten bewirkt und die zuerst ablaufende alkalische Lösung leicht von dem ätherischen Öle getrennt werden. Um erstere von dem etwa noch anhaftenden ätherischen Öle zu befreien, behandelte ich dieselbe noch mehrere Male in einem kleinen Scheidetrichter so lange mit Äther, bis letzterer beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliefs. Nunmehr fügte ich Salzsäure im Überschufs hinzu und behandelte die Flüssigkeit wiederum mit Äther bis zur völligen Erschöpfung. Nachdem die ätherischen Auszüge durch Destillation vom Äther befreit waren, nahm ich den Rückstand mit wenig absolutem Alkohol auf und stellte ihn über Schwefelsäure zur Krystallisation beiseite. Da die stark gelbbraun gefärbte, angenehm teerartig riechende Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen nur wenige kleine Krystall-

[1] Deutsche Apotheker-Zeit. 1887, p. 402.
[2] Pharmakognosie des Pflanzenreichs p. 882.

nadeln abschied, die sich von der anhaftenden Masse nicht trennen liefsen, so unterwarf ich das Phenol der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei ich an der Röhre des Liebig'schen Kühlers zeitweise einen schwachen Anflug von Krystallblättchen beobachtete, die fast farblos waren. Als ich hierauf das Destillat mit Äther ausschüttelte, erhielt ich jedoch ebenfalls nur wieder eine braune Flüssigkeit, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Da die gesammelte Ausbeute an phenolartigen Verbindungen nur eine sehr geringe war, etwa $^1/_3$ Proz. des angewendeten Öles —, eine weitere Untersuchung aber wünschenswert erschien, so ersuchte ich die Firma Schimmel & Co. in Leipzig um gefällige Übersendung einer gröfseren Menge des in gleicher Weise zu bereitenden Phenols. Dank der Liebenswürdigkeit der Herren Inhaber der genannten Firma erhielt ich bald darauf eine Flasche von ca. 250,00 g Inhalt, die mit der Aufschrift „Phenol aus Sternanis" versehen war. Der teils flüssige, teils krystallinische Inhalt der Flasche zeigte denselben angenehmen Geruch wie das von mir selbst dargestellte Phenol, und war auch, wie dieses, in Kalilauge klar löslich. Um zunächst die Krystalle, welche nach Angabe der Herren Schimmel & Co. aus Anissäure bestehen sollten, näher zu untersuchen, brachte ich den Inhalt der Flasche auf ein Saugfilter und setzte die Wasserluftpumpe in Thätigkeit. Sobald die Flüssigkeit abgesogen war, prefste ich den Filterinhalt zwischen porösen Thonplatten und trennte so die festen Anteile fast vollständig von dem ihnen noch anhaftenden flüssigen Phenol. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser gewann ich schliefslich lange, farblose Nadeln, welche bei 185° C. schmolzen, was im Verein mit der äufseren Beschaffenheit und den Löslichkeitsverhältnissen schon dafür sprach, dafs ich es mit reiner Anissäure zu thun hatte. Eine hinreichende Menge der Substanz wurde bei 100° getrocknet, und dann eine Verbrennung mit Kupferoxyd vorgenommen. Hierbei gaben 0,133 Substanz 0,3072 CO_2 und 0,0646 H_2O.

Demnach wurden gefunden:

C 63 H 5,4 O 31,6 Proz.

Berechnet für Anissäure $C_8H_8O_3$:

C 63,15 H 5,25 O 31,6 Proz.

Behufs weiterer Kennzeichnung wurde der Rest der Anissäure in wässeriger Lösung mit Calciumkarbonat gesättigt und aus dem Filtrat durch Eindampfen das krystallinische, anissaure Calcium gewonnen.

0,3754 des letzteren ergaben im Platintiegel bis zum konstanten Gewicht geglüht 0,0602 CaO, entsprechend 0,0430 oder 11,45 Proz. Ca. Es stimmen diese Daten mit den Angaben von Engelhardt[1] überein, nach denen das annissaure Calcium die Formel $(C_8H_7O_3)_2Ca + H_2O$ besitzt, woraus sich ein Gehalt von 11,11 Proz. Ca berechnet. Nach diesen Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs die in dem Phenol sich findenden Krystalle einzig und allein aus Anissäure bestanden. Da es mir jedoch im weiteren Verlauf meiner Arbeit nicht gelungen ist, aus dem wässerigen Auszuge des Sternanis Anissäure zu isolieren, so mufs wohl angenommen werden, dafs dieselbe nicht in den Früchten fertig gebildet vorkommt, sondern erst während der Destillation durch Oxydation des Anethols bei höherem Atmosphärendruck entsteht.

Zur Charakterisierung des flüssigen, in Kalilauge löslichen Anteils des Flascheninhalts wurde ein Teil des durch Filtration von den Krystallen getrennten Phenols in einer Retorte der Destillation unterworfen. Die anfangs übergehenden Anteile, welche meist aus etwas Wasser und Alkohol bestanden, wurden so lange getrennt aufgefangen, bis das Thermometer 270° C. erreicht hatte. Dann wurde die Vorlage gewechselt und die zwischen 270° und 280° übergehenden Anteile aufgefangen. Dieselben waren gelbbraun gefärbt, zeigten jedoch nicht mehr den angenehmen, teerartigen Geruch, welchen das Phenolgemisch vor der Destillation besessen hatte. Auch der bald zu einer harzartigen Masse erstarrende Destillationsrückstand besafs einen widerlichen Geruch, ein Beweis, dafs jedenfalls schon Zersetzungen der destillierbaren Körper stattgefunden hatten. Das Destillat erstarrte in der Kälte rasch zu einem Krystallbrei, der sich in der Wärme des Zimmers nur zum Teil wieder verflüssigte, während der Rest krystallinisch blieb. Diese Krystalle wurden auf einem kleinen Filter gesammelt, zwischen Thonplatten gepreſst, dann mehrere Male aus heifsem Wasser umkrystallisiert und schliefslich getrocknet. Da sie ebenfalls genau bei 185° schmolzen, auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit der bereits isolierten und analysierten Verbindung übereinstimmten, so kann wohl angenommen werden, dafs auch sie nur aus Anissäure bestanden.

Da ich auf diesem Wege somit zu keinem befriedigenden Resultate

[1] Annalen f. Chemie u. Pharm. 108. 241.

gelangt war und vor allem das Destillat immer noch beträchtliche Mengen von Anissäure enthielt, aufserdem die hierbei eintretenden Zersetzungen nicht unbedeutende Verluste an Material zur Folge hatten, so schlug ich folgendes Verfahren zur Reinigung des Phenols ein. Ich brachte etwa 30 g des Rohproduktes in einen geräumigen Kolben und fügte einen Überschufs einer wässerigen Lösung chemisch reinen Kaliumkarbonats hinzu, wodurch die Anissäure, nicht aber das Phenol gebunden wurde. Sobald ich jetzt durch die mäfsig erwärmte Flüssigkeit einen kräftigen Strom von Wasserdampf hindurchleitete, destillierten geringe Mengen von hellgelb gefärbtem Phenol über, die anfangs in Gestalt kleiner Öltröpfchen auf dem Wasser schwammen, allmählich aber sich zusammenlagerten und zu Boden sanken. Trotzdem die Destillation in dieser Weise mehrere Tage lang fortgesetzt wurde, war die Ausbeute nur eine sehr geringe. Ich entschlofs mich daher, zur Destillation über freiem Feuer zurückzukehren. Um aber vorerst die Anissäure aus dem Phenol zu entfernen, behandelte ich die gesamte, noch vorhandene Menge von Rohprodukten mit einem Überschufs von reiner Pottaschenlösung unter gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade und häufigem Umschütteln. Sobald die Entwickelung von Kohlensäure aufgehört hatte, gofs ich die Salzlösung ab und wusch noch mehrere Male mit heissem, destilliertem Wasser nach, worauf ich die letzten Reste von Wasser unter Umrühren auf dem Wasserbade verdampfte. Nun erst wurde ein Teil des so gereinigten Phenols in einem Siedeölbchen der Destillation unterworfen und hierbei die zwischen 270° und 280° übergehenden Anteile gesondert aufgefangen. Beide Destillate, sowohl das aus alkalischer Lösung durch Einleiten von Wasserdämpfen erzielte, wie auch das durch direkte Destillation erhaltene, waren anfangs hellbraun gefärbt, doch ging diese Farbe bei Zutritt der Luft binnen wenigen Tagen in ein dunkles Braunrot über. Beide Destillate besafsen übereinstimmend den angenehmen Geruch des Rohphenols und zeigten folgende Reaktionen:

Konzentrierte Schwefelsäure rief anfangs eine gelbrote, bald aber in tiefviolettrot übergehende Färbung hervor. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser verschwand diese Färbung, die Mischung trübte sich milchig und gleichzeitig trat ein angenehmer, an Safrol erinnernder Geruch auf.

Konzentrierte Salpetersäure rief ebenfalls eine gelbrote Färbung hervor, die indess auch bei längerem Stehen unverändert blieb. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Phenol in Gestalt öliger Tröpfchen ab.

Konzentrierte Salzsäure gab eine schmutzig gelbe Färbung; auf Zusatz von Wasser trat derselbe angenehme Safrolgeruch auf, wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure.

Ein Zusatz von Eisenchlorid zu der wässerigen Lösung des Phenols rief eine schmutzig violette Färbung hervor.

Einige Tropfen des Phenols, in verdünnter Kalilauge gelöst und mit einigen Krystallen von Kaliumpermanganat erwärmt, verbreiteten ebenfalls einen an Safrol erinnernden Geruch.

Das wiederholte Auftreten dieses Geruchs, im Verein mit den verschiedenartigen Resultaten, welche die Elementaranalyse der beiden Destillate ergab, bestärkten mich in der Vermutung, noch kein einheitliches Produkt vor mir zu haben. Ich unterwarf daher den Rest von Rohphenolen, der mir noch verblieben war, nochmals bei strenger Winterkälte der Destillation mit Wasserdämpfen im Beindorf'schen Apparat, wobei sich bereits nach 24 Stunden kleine, blätterige Krystalle in dem Destillat abschieden, welche auch bei Zimmertemperatur beständig blieben. Ich sammelte dieselben auf einem Filter und krystallisierte sie dann aus heifsem Wasser um. Nunmehr stellten sie schneeweifse, perlmutterglänzende Blättchen dar, welche glatt bei 64° schmolzen. Die vorgenommenen Elementaranalysen ergaben für die über Schwefelsäure getrocknete Substanz folgende Resultate:

0,1278 Substanz gaben 0,3244 CO_2 und 0,0851 H_2O.
0,1059 „ „ 0,2695 CO_2 „ 0,0724 H_2O.

Es wurden sonach gefunden:

I. C 69,24 H 7,43 Proz.
II. C 69,40 H 7,50 „

Berechnet für $C_6H_4{<}^{OH}_{OC_2H_5}$:
C 69,56 H 7,24 Proz.

Diese Resultate, im Verein mit dem äufseren Aussehen und dem Schmelzpunkt der Krystalle stimmten bereits sehr gut mit den von Hantzsch[1] gemachten Angaben über den von ihm synthetisch dargestellten Monoäthyläther des Hydrochinons, $C_6H_4{<}^{OH}_{OC_2H_5}$ überein. Behufs weiterer Kennzeichnung dieser Verbindung wurde auch die von Hantzsch angegebene Überführung des Äthers in Hydrochinon vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe des Äthers in

[1] Journ. f. pr. Chemie [2]. Bd. 22, p. 462.

wenig Alkohol gelöst, zur Lösung etwas Jodwasserstoffsäure hinzugefügt und etwa 10 Minuten lang gekocht. Jetzt wurden einige Tropfen schwefliger Säure zugesetzt, um das ausgeschiedene Jod zu binden und dann filtriert. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenchloridlösung färbte sich das Filtrat momentan grün, welche Färbung indes nur kurze Zeit Bestand hatte. Da somit auch diese Reaktion nach den Angaben von Hantzsch verlaufen war, so mufs wohl angenommen werden, dafs der isolierte Körper mit dem von Hantzsch synthetisch dargestellten Äthyläther des Hydrochinons identisch ist und letzterer in dem ätherischen Öl von *Illicium anisatum* fertig gebildet vorkommt.

Um auch über die übrigen Bestandteile des Rohphenols noch einigen Aufschlufs zu erlangen, deren Trennung durch fraktionierte Destillation nicht gelingen wollte, wurde folgender Weg eingeschlagen. 20,0 g des im Beindorf'schen Apparat zurückgebliebenen Rohphenols wurden in einer genügenden Menge Kalilauge gelöst und dann auf ca. 800 ccm verdünnt. In diese auf dem Wasserbade erwärmte Lösung wurden nach und nach 60,0 g Kaliumpermanganat eingetragen und die Mischung bis zum Schwinden der Rotfärbung erwärmt. Nunmehr wurde filtriert und der zurückbleibende Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat noch mehrere Male mit heifsem Wasser ausgezogen. Filtrat sowohl wie Waschwasser besafsen ebenfalls den angenehmen Safrolgeruch, welcher bereits früher bei einer in gleicher Weise behandelten Probe aufgetreten war.

Zur Isolierung der gebildeten Oxydationsprodukte schüttelte ich die wässerige Flüssigkeit so lange mit Äther aus, bis eine Probe des letzteren beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliefs. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Destillation vom Äther befreit, und der Rückstand zur weiteren Reinigung mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat war schwach milchig getrübt und zeigte auf seiner Oberfläche kleine Öltröpfchen, welche erst allmählich zu Krystallflitterchen erstarrten. Diese Eigenschaften, im Vereine mit dem angenehmen Geruch nach Heliotrop, liefsen mich vermuten, dafs das durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Oxydationsprodukt aus Piperonal bestehe. Leider war jedoch die Ausbeute eine so geringe, dafs es mir nicht gelang, die Richtigkeit meiner Vermutung wenigstens durch Ermittelung des Schmelzpunktes festzustellen. Nach den gemachten Beobachtungen mufs derselbe jedenfalls sehr niedrig liegen, was allerdings auch für Piperonal spricht. Da das für die Oxydation benützte

Ausgangsmaterial in Kalilauge klar löslich war, die Anwesenheit von Safrol sonach ausgeschlossen sein dürfte, so mufs angenommen werden, dafs in dem Phenolgemisch eine komplizierter zusammengesetzte, aromatische Verbindung vorkommt, welche, in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, neben anderen Spaltungsprodukten Piperonal liefert.

Die nach der Behandlung mit Äther verbliebene alkalische Lösung wurde zunächst durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht und dann mit starker Salzsäure übersättigt. Da sich sofort ein starker Geruch nach flüchtigen Fettsäuren bemerkbar machte, so wurde die Flüssigkeit in einen Kolben gebracht und durch Hindurchleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes der Destillation unterworfen. Das Destillat, mit einigen Tropfen Phenolphthaleïn als Indicator versetzt, erforderte 18 ccm Normalkalilauge bis zur Rotfärbung, enthielt also eine beträchtliche Menge von Fettsäuren. Um den Charakter der letzteren festzustellen, fügte ich so lange Silbernitratlösung zu der neutralen Lösung hinzu, als noch eine Färbung entstand, sammelte den Niederschlag auf einem Filter und wusch mit wenig kaltem Wasser nach. Der erhaltene Niederschlag erwies sich als in heifsem Wasser schwer löslich, weshalb ich davon Abstand nahm, ihn nochmals umzukrystallisieren. Ich prefste denselben daher zunächst zwischen Fliefspapier und trocknete ihn dann über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht.

0,1240 g des Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,0598 g metallischen Silbers, was einem Gehalte von 48,34 Proz. entspricht. Berücksichtigt man nun den unangenehmen bockigen Geruch, welchen die freien Fettsäuren besafsen, die schwere Löslichkeit des Silbersalzes, sowie seinen Gehalt an metallischem Silber, so findet man eine Übereinstimmung mit den Angaben, welche Lerch[1] und Schorlemmer[2] über die Eigenschaften der Capronsäure bezw. ihres Silbersalzes machen, wonach letzterem die Formel $C_6H_{11}O_2Ag$ zukommt, welche einen Gehalt von 48,43 Proz. Ag. verlangt. Das Vorkommen dieses Körpers unter den Oxydationsprodukten des Phenolgemisches läfst sich kaum anders als durch die Annahme erklären, dafs in demselben ein komplizierter zusammengesetzter, aromatischer Körper mit längerer Seitenkette vorhanden ist, dessen Isolierung vielleicht später gelingt.

---

[1] Annalen f. Chemie u. Pharm. 49, 222.

[2] Annalen f. Chemie u. Pharm. 161, 274.

Der Destillationsrückstand wurde noch etwas eingeengt und dann im Scheidetrichter mit Äther bis zur vollständigen Erschöpfung behandelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterliefsen nach dem Abdestillieren des Äthers eine gelbliche, von Krystallen durchsetzte Masse von saurer Reaktion. Behufs weiterer Reinigung nahm ich daher den Rückstand mit Ammoniak auf und versetzte das auf ein kleines Volumen eingeengte Filtrat mit einem geringen Überschufs von konzentrierter Salzsäure. Hierdurch entstand sofort ein flockiger, weifser Niederschlag, der auf einem kleinen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Da mir ein Vorversuch bereits gezeigt hatte, dafs die so gewonnene Säure unter 100° C. sublimierte, so trocknete ich den Niederschlag zunächst über Schwefelsäure und unterwarf ihn dann zwischen Uhrgläsern einer zweimaligen Sublimation. Die hierdurch erzielten, feinen, seidenglänzenden Nadeln schmolzen glatt bei 179,5° C. Eine mittels Kupferoxyd vorgenommene Verbrennung ergab für

0,1332 Substanz 0,0671 H_2O und 0,2891 CO_2.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:	
C	59,34	C	59,34 Proz.
H	5,6	H	5,49 „

Die Resultate der Analyse, im Verein mit dem äufseren Aussehen und der leichten Flüchtigkeit, sowie dem Schmelzpunkt: 179,5° berechtigen zu der Annahme, dafs die gefundene Säure mit Veratumsäure

$$C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ COOH \end{matrix} \right.$$

identisch ist. Da weder Methyleugenol noch Methylkreosol, welche beide bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Veratumsäure liefern, in Kalilauge löslich sind, so kann, wenn die Löslichkeit dieser Verbindungen in Kalilauge nicht durch die Gegenwart anderer Bestandteile des Phenolgemisches bedingt wird, auf sie wohl kaum die Entstehung der genannten Säure zurückgeführt werden.

Sonach ergab die Untersuchung des aus Sternanisöl abgeschiedenen Rohphenols mit Sicherheit nur die Anwesenheit von Anissäure und von dem Monoäthyläther des Hydrochinons, während sich aus den durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat gewonnenen Produkten vorläufig ein sicherer Schlufs auf die übrigen Bestandteile des Rohphenols nicht ziehen läfst.

b) Safrol.

Wie bereits erwähnt, besitzt Branntwein, der mit Sternanisöl bereitet ist, einen anderen Geschmack als solcher, der mit reinem Anethol oder gewöhnlichem Anisöl hergestellt ist. Da ich nun beobachtete, dafs, entgegen den Angaben Meifsner's, bereits bei 12° C. und darüber die Hauptmenge des Öles zu einem Krystallbrei erstarrte, eine allerdings sehr geringe Menge flüssig blieb, so richtete ich mein Bestreben darauf, die Natur dieser Beimengung festzustellen, da auf ihre Gegenwart doch jedenfalls der veränderte Geschmack des Sternanisöles zurückzuführen war.

Da die Menge des aus dem ätherischen Öl durch Behandlung mit Natronlauge abgeschiedenen Phenols eine zu unbedeutende war, als dafs sie hätte die Geschmacksänderung bedingen können, so behandelte ich das von dem Alkali getrennte Öl zunächst mit einer frisch bereiteten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium. Da auch trotz längerer Einwirkung eine Krystallbildung nicht zu beobachten war, so war die Gegenwart von Aldehyden und Ketonen als ausgeschlossen zu betrachten. Ich trennte daher das ätherische Öl mittels Scheidetrichters von der sauren schwefligsauren Natriumlösung, wusch dasselbe noch zu wiederholten Malen mit Wasser, um die letzten Spuren von saurer Reaktion hinwegzunehmen, und unterwarf dasselbe dann zunächst in einer Retorte der fraktionierten Destillation. Zunächst ging unter heftigem Stofsen das dem Öl noch anhaftende Wasser über, weshalb die Temperatur sich nur wenig über 100° C. erhob. Dann stieg das Thermometer rasch bis 125°, um erst bei dieser Temperatur konstant zu werden. Ich behandelte daher die bis dahin übergegangenen Anteile als Vorlauf und fing die bei 125° C. übergehenden für sich auf. Dann fand abermals ein rasches Ansteigen statt, bis zwischen 160—170° C. wieder ein Stillstand eintrat und eine geringe Menge einer terpenartigen Verbindung überging. Nun stieg das Thermometer fast augenblicklich auf 220°, und wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

224—229°, hauptsächlich bei 227° siedend.
230—233°, hauptsächlich bei 230° siedend.
233—240°
240—250°
250—270°

Der in der Retorte verbliebene Rest erstarrte sehr rasch zu einer widerlich riechenden Masse von harzartigem Charakter, welche in Kalilauge nur zu einem sehr geringen Teil löslich war.

Behufs genauerer Feststellung des Siedepunktes unterwarf ich die einzelnen Fraktionen noch einer zweiten Destillation im Siedekölbchen mit eingesenktem Thermometer. Während nun hierbei die über 200° aufgefangenen Fraktionen fast genau denselben Siedepunkt ergaben wie vorher, zeigten die unter 200° aufgefangenen eine bedeutende Abweichung. Die zuerst bei 125° übergegangene Fraktion siedete jetzt bei 160—170°, während die zuvor bei letzterer Temperatur übergegangenen Anteile nunmehr zum gröfsten Teil erst über 200° siedeten. Da eine nochmalige Rektifizierung dieses Teiles eine weitere Verschiebung des Siedepunktes zur Folge hatte, so mufste von einer Untersuchung dieses Anteiles Abstand genommen werden.

Da somit, abgesehen von der sehr geringen Menge an niedriger, bezw. höher siedenden Anteilen, die Hauptmasse des ätherischen Öles in den beiden Fraktionen 224—229° und 229—233° enthalten war, so durfte angenommen werden, dafs eine dieser beiden Fraktionen als Ursache für den abweichenden Geschmack des Sternanisöles zu betrachten sei. Ferner lag nach den früheren Beobachtungen die Vermutung nahe, dafs letztere Eigenschaft durch das Vorhandensein von Safrol bedingt werde.

Da ein im Hochsommer angestellter Versuch, etwa vorhandenes Safrol durch fraktionierte Abkühlung von dem Anethol zu trennen, mifslang, so unterwarf ich zunächst 20,0 g der bei 224—229° übergegangenen Anteile der Oxydation mittels 10,0 g Kaliumpermanganats, die in 400,0 g heifsem Wasser gelöst waren. Sobald die Permanganatlösung völlig entfärbt war, filtrierte ich ab, wusch den gebildeten Niederschlag von Mangansuperoxyd noch mehrere Male mit heifsem Wasser aus und dampfte das schwach gelb gefärbte Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Hierauf fügte ich Salzsäure im Überschufs hinzu, wodurch eine heftige Entwickelung von Kohlensäure stattfand. Gleichzeitig schied sich ein weifser, käsiger Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Enthielt der Niederschlag als Oxydationsprodukt des vorhanden gewesenen Safrols Piperonylsäure, so mufste dieselbe beim Kochen des Niederschlages mit Wasser ungelöst bleiben, da sie nach den Angaben Eijkman's in kaltem Wasser ebenso schwer löslich ist, wie in heifsem Wasser. Ich erhitzte daher den Niederschlag mit etwas Wasser zum Kochen, erzielte hierdurch jedoch eine völlige Lösung desselben. Aus der filtrierten Lösung schossen sehr bald nadelförmige Krystalle an, deren

Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 100° zu 185° gefunden wurde. Da der Schmelzpunkt ebenso wie die Form der Krystalle und deren leichte Löslichkeit in heifsem Wasser mit der aus dem Phenol des Sternanisöles isolierten Anissäure sowie mit den Angaben übereinstimmten, welche sich in der Litteratur über Anissäure finden, so darf wohl angenommen werden, dafs der gebildete Niederschlag im wesentlichen nur hieraus bestand.

Zur weiteren Bestätigung wiederholte ich diesen Oxydationsversuch noch einmal unter den gleichen Bedingungen mit 50,0 g, der bei 224 bis 229° übergegangenen Anteile. Den hierbei erzielten Niederschlag nahm ich nach dem Auswaschen noch einmal mit Ammoniak auf, fällte ihn nochmals aus und trocknete ihn dann, nach dem Auswaschen, bei 100°. Nunmehr wurde ein Teil davon mit verdünnter Salzsäure zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 196° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich Gasdruck bemerkbar, während der Inhalt teils aus Krystallnadeln, teils aus einer Flüssigkeit bestand. Da letztere stark nach Benzophenol roch, so war hieraus zu schliefsen, dafs ein Teil der Anissäure nicht nur in Paraoxybenzoesäure, sondern direkt in Phenol und Kohlensäure verwandelt war, worin auch der beim Öffnen des Rohres beobachtete Gasdruck seine Erklärung findet. Beim Eindampfen hinterliefs die Flüssigkeit ein amorphes, rotes Pulver, welches mit heifsem Wasser ausgezogen wurde. Der filtrierte, wässerige Auszug färbte sich auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung gelblich, eine Färbung, die auf weiteren Zusatz von Kalilauge in eine rötlich-violette überging, woraus jedoch noch nicht mit Sicherheit auf das Vorhandensein von gebildeter Protocatechusäure geschlossen werden konnte.

Obwohl sonach meine Oxydationsversuche keine Piperonylsäure ergeben hatten, aus deren Gegenwart ein Rückschlufs auf das Vorhandensein von Safrol hätte gezogen werden können, so lag doch nach den Angaben von Poleck und Schiff[1] immerhin noch die Möglichkeit vor, dafs das vorhandene Safrol nur zu Piperonal oxydiert sei.

Ich unterwarf daher nochmals 20,0 g der schon mehrfach erwähnten Fraktion der Oxydation mit 20,0 Permanganat, die zuvor mit 1600,0 heifsen Wassers gelöst wurden. Sobald die Reduktion des Permanganats erfolgt war, filtrierte ich die wässerige Lösung von dem gebildeten

[1] Ber. d. d. chem. Ges. Jahrg. 17, p. 1935 u. f.

Niederschlage ab und unterwarf das Filtrat einer zehnstündigen Destillation im Wasserdampfstrom. Da das hierbei erzielte Destillat stark nach Piperonal roch, so schüttelte ich dasselbe zu wiederholten Malen mit Äther aus. Zur weiteren Reinigung unterzog ich den ätherischen Auszug zunächst einer Behandlung mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium. Die hierbei entstandene Doppelverbindung zerlegte ich alsdann durch Einleiten von Wasserdämpfen, nahm das in Freiheit gesetzte Piperonal mit Äther auf und liefs die ätherische Lösung verdunsten. Es hinterblieben hierbei einige kleine ölige Tröpfchen, welche stark nach Piperonal rochen und erst nach einigen Tagen zu einer krystallinischen, bei 35° schmelzenden weifsen Masse erstarrten. Damit war der erste Anhalt für das Vorhandensein von Safrol im Sternanisöl gegeben. Die geringe Ausbeute an Piperonal durfte umsoweniger befremden, als Poleck und Schiff bei der Oxydation reinen Safrols mittels Permanganat auch nur eine Ausbeute von 4 Proz. Piperonylsäure und von sehr geringen Mengen Piperonal erzielten. Der Destillationsrückstand wurde in der oben angegebenen Weise verarbeitet, und ergab die Untersuchung des käsigen Niederschlages auch hier nur das Vorhandensein von Anissäure.

Um nun eine endgültige Trennung des Anethols von dem vorhandenen Safrol zu erzielen, untersuchte ich zunächst das Verhalten reinen Safrols, welches mir aus der Sammlung des Instituts gütigst überlassen wurde, gegen konzentrierte Jodjodkaliumlösung. Anethol geht bei der Behandlung mit Jodjodkaliumlösung nach den Angaben von Will und Rhodius[1] in Anisoin über, während Safrol dadurch nicht verändert wurde. Sobald ich mich hiervon überzeugt hatte, behandelte ich 30 g der Fraktion 224° bis 229° mit einem reichlichen Überschufs von Jodjodkaliumlösung, wodurch das ätherische Öl nach kurzem Schütteln in eine harzartige Masse verwandelt wurde, welche sich zu einem Klumpen zusammenballte. Die überschüssig angewandte Jodlösung wurde hiervon abgegossen, der Harzklumpen noch mehrere Male mit Wasser abgespült und dann in Äther gelöst. Die ätherische Lösung entfärbte ich durch Zusatz einiger Tropfen volumetrischer Natriumthiosulfatlösung und trennte sie dann durch einen Scheidetrichter von den geringen Mengen ihr noch anhaftenden Wassers. Nunmehr fügte ich zu der ätherischen Lösung so lange

[1] Annalen f. Chemie u. Pharm., 6, p. 230.

Petroleumäther hinzu, als noch ein weifser Niederschlag entstand. Dann gofs ich die ätherische Flüssigkeit ab, löste den Rückstand nochmals in Äther und fällte ihn dann wieder mit Petroleumäther aus.

Da die Bildungsweise dieses harzartigen Rückstandes sowie seine leichte Löslichkeit in Äther und Eisessig genau den in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Anisoin entsprachen, so konnte von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen werden. Die vereinigten, von diesem Rückstand abgegossenen ätherischen Lösungen wurden durch Destillation vom Äther, bezw. Petroleumäther befreit und der hinterbleibende Rückstand von 1,0 bis 2,0 g ätherischen Öles mit heifsem Wasser aufgenommen. Diese wässerige Lösung versetzte ich so lange mit einer im Verhältnis von 1 : 40 hergestellten Permanganatlösung, als noch Entfärbung der letzteren eintrat. Hierauf wurde filtriert, das gebildete Mangansuperoxd noch mehrfach mit heifsem Wasser ausgezogen, Filtrat und Waschwasser vereinigt und hierauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat roch angenehm nach Piperonal, zeigte auf seiner Oberfläche ölige Tröpfchen, welche erst nach einiger Zeit zu Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 35 bis 36° erstarrten, enthielt also allem Anschein nach wiederum den Aldehyd der Piperonylsäure. Ich schüttelte daher das Destillat zu wiederholten Malen mit Äther aus, destillierte den Äther von den vereinigten Auszügen ab und behandelte den Rückstand nun wiederum mit Kaliumpermanganat, um das Piperonal in die weit besser charakterisierte Piperonylsäure überzuführen.

Leider führte dieser Versuch zu keinem endgültigen Resultat, da die Oxydation eine zu weitgehende war und ich nicht einmal so viel freie Säure gewann, um eine Schmelzpunktbestimmung vornehmen zu können.

Da durch diese Versuche die bei 224° bis 229° übergegangenen Anteile des ätherischen Öles fast volltändig aufgebraucht waren, so unternahm ich es, eine neue Quantität reinen ätherischen Sternanisöles wenigstens annähernd mit Hilfe der Winterkälte in ihre Bestandteile zu zerlegen.

Während Safrol bereits bei + 8° C. schmilzt, geht Anethol erst bei + 20° C. aus dem festen in den flüssigen Zustand über. Ich setzte daher das in einem Becherglase befindliche Öl zunächst einer Temperatur von 0° aus, wodurch es in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Nunmehr erwärmte ich das Gefäfs unter häufigem Durch-

arbeiten seines Inhalts vorsichtig bis auf 10°, bei welcher Temperatur sich ein Teil des Krystallbreis bereits wieder verflüssigte. Durch kräftiges Absaugen mit Hilfe der Luftpumpe trennte ich diesen flüssig gewordenen Anteil von dem festeren Rückstande. Letzterer wurde geschmolzen und dann nochmals der gleichen Behandlung unterzogen. Die hierbei gewonnenen, leicht schmelzenden Anteile wurden mit den zuerst erhaltenen vereinigt, nochmals durch Ausfrierenlassen und darauf folgende Erwärmung auf + 10° von dem noch vorhandenen Anethol möglichst getrennt und dann der Behandlung mit Jodjodkalium unterworfen. Hierbei fand diesmal nur in ganz geringem Grade die Bildung von Anisoin statt, ich mufste also annehmen, in dem davon getrennten Rest des ätherischen Öles eine beträchtliche Menge von Safrol zu finden. Leider wurde diese Annahme nicht durch die Analyse bestätigt, denn nach mehrfacher Rektifikation aus Siedekölbchen gaben die vorgenommenen Verbrennungen der bei 224 bis 226° aufgefundenen Anteile nachstehende Resultate:

0,1765 g Substanz gaben 0,1325 H_2O und 0,5274 CO_2 bezw. 8,32 Proz. H und 81,49 Proz. C.

0,1331 g Substanz gaben 0,0990 H_2O und 0,3963 CO_2 bezw. 8,34 Proz. H und 81,22 Proz. C.

Sonach wurden gefunden:

	I.	II.
H	8,32	8,34 Proz.
C	81,49	81,22 „

Die Formel des Anethols, $C_{10}H_{12}O$, verlangt

H 8,10 C 81,08 O 10,82 Proz.

Sonach hatte die der Verbrennung unterzogene, wasserhelle und stark lichtbrechende Substanz nahezu aus reinem Anethol bestanden. Die Frage, weshalb diesmal die Bildung von Anisoin nur in so geringem Grade vor sich gegangen war, vermag ich zur Zeit noch nicht zu beantworten, doch hoffe ich, durch fortgesetzte Versuche später auch hierüber Aufschlufs zu erlangen. Immerhin erscheint die Gegenwart des Safrols in dem Sternanisöl durch die Bildung des bei 35 bis 36° C. schmelzenden und auch durch seine sonstigen Eigenschaften mit Piperonal identifizierten Oxydationsproduktes sehr wahrscheinlich gemacht zu sein.

II. Fettes Öl.

Da die Bestimmung der in den Früchten von *Illicium anisatum* vorkommenden fetten Öle für die Praxis wenig oder gar keinen Wert

hatte, so beschränkte ich mich darauf, das Vorhandensein von Cholesterin und eventuell auch Cholin qualitativ nachzuweisen. Ich verseifte daher zunächst das aus den Früchten durch Ausziehen mit Benzin gewonnene fette Öl mit alkoholischer Natronlauge und dampfte die gebildete Seife zur Trockne ein.

Ein Teil dieser Seife wurde mit salpetersaurem und kohlensaurem Kalium zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und dann filtriert. Auf Zusatz von molybdänsaurem Ammon entstand in dem Filtrat ein ziemlich bedeutender Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon. Hieraus glaubte ich nach den Angaben von Heckel und Schlagdenhauffen[1] auf das Vorhandensein von Lecithin schliefsen zu müssen. Da es mir indes nicht gelungen ist, den wesentlichsten Bestandteil des Lecithins, das Cholin, zu isolieren, so dürfte das Eintreten der Phosphorsäurereaktion wohl auf das Vorhandensein von Nuklëin zurückzuführen sein.

Ein weiterer Teil der Seife wurde durch heifses Wasser gelöst und dann mit Bleiacetat versetzt. Den entstandenen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit heifsem Wasser nach und trocknete ihn dann bei mäfsiger Wärme. Das trockene Pulver behandelte ich zunächst mit etwas Äther, in welchen eine beträchtliche Menge eines Bleisalzes überging, was für das Vorhandensein von Trioleïnsäureglycerylester in den Früchten von *Illicium anisatum* spricht.

Durch weiteres Ausziehen eines anderen Teiles der Bleisalze mit kochendem Alkohol von 70 bis 80 Proz. erhielt ich eine allerdings noch etwas gefärbte Lösung. Dieselbe ergab indes in so deutlicher Weise die bekannte Cholesterinreaktion mit Chloroform und Schwefelsäure, dafs von einem weiteren Nachweis dieses Körpers Abstand genommen werden konnte.

III. Extrakt.

a) Protocatechusäure.

Kocht man die durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Ausziehen mit Petroleumäther von ätherischem Öl befreiten Früchte des Sternanis mit Wasser und trennt dann die mit Extraktivstoffen gesättigte wässerige Lösung durch Kolieren und Pressen vom Rückstande, so erhält man eine milchige, braune Flüssigkeit. Dieselbe läfst sich auch nach

[1] Pharm. Centralh., 1887, p. 102.

nochmaligem Aufkochen nur sehr schwer filtrieren, und mufste ich mich daher damit begnügen, sie mehrere Male durch einen Kolierbeutel gehen zu lassen, ohne jedoch hierdurch ein völlig klares Filtrat erzielen zu können. Auf dem Wasserbade eingeengt, hinterläfst sie ein angenehm, fast wie Pflaumenmus riechendes Extrakt von stark saurem Geschmack. Fügt man zu dem noch dünnflüssigen Extrakt starken Alkohol und erwärmt einige Zeit am Rückflufskühler, so erhält man einen alkoholischen, von Pektin- und Eiweifsstoffen fast freien Auszug. Letzterer läfst sich nach dem Erkalten leicht von dem zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrenden Rückstande durch Filtration trennen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Eindampfen des Extraktes zur Trockne wurde dasselbe mit einer geringen Menge Alkohols erwärmt, die so erzielte Lösung nach dem Erkalten mit der fünffachen Menge Äther übergossen und mehrere Tage stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich ein dunkel gefärbter Bodensatz gebildet, der grofse Ähnlichkeit mit dem zeigte, welchen ich bei der Behandlung des wässerigen Extraktes mit Alkohol erzielte und daher mit diesem vereinigt wurde. Die durch Abgiefsen, bezw. Filtration davon getrennte ätherische Lösung hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers einen hellbraunen, leicht zerreiblichen Rückstand. Dieser wurde zunächst nach den Angaben von Eijkman mit Chloroform ausgeschüttelt, in welches jedoch neben einer sehr geringen Menge von Extraktivstoffen hauptsächlich nur fettes Öl überging, weshalb von der weiteren Untersuchung dieses Auszuges Abstand genommen wurde.

Um die weiteren Bestandteile des ätherischen Auszuges festzustellen, vor allem aber zu ermitteln, ob in den Früchten von *Illicium anisatum*, ebenso wie in denen von *Illicium religiosum*, Protocatechusäure vorkomme, schüttelte ich den nach der Behandlung mit Chloroform verbliebenen Rückstand wiederholt mit Äther aus. Die vereinigten Auszüge wurden durch Destillation vom Äther befreit, der Rückstand mit wenig Alkohol aus der Retorte gespült und diese Lösung auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung überlassen. Vom Rande aus fortschreitend schossen bald kleine Nadeln von bräunlicher Färbung an, deren wässerige Lösung auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung eine bläulich-grüne Färbung annahm, die auf Zusatz von Ätzkali in violettrot überging. Behufs Reinigung wurden die erhaltenen Krystallnadeln in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat versetzt, der erhaltene Niederschlag zunächst gesammelt und ausgewaschen, dann in warmem Wasser

suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Da die von dem ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrierte Lösung immer noch gefärbt erschien, so wurde zunächst der Schwefelwasserstoff durch Einleiten eines kräftigen Luftstromes entfernt und dann eine nochmalige Fällung, in gleicher Weise wie zuvor, vorgenommen. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem entbleiten Filtrat wurde dasselbe auf ein kleines Volumen eingeengt und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Nunmehr hinterliefs der Äther beim Verdunsten nur noch ganz schwach gefärbte Krystallnadeln, welche die oben angegebene Reaktion in noch deutlicherer Weise lieferten. Dieselben waren wenig löslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht löslich dagegen in heifsem Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther; sie schmolzen, bei 100° getrocknet, glatt bei 199°. Da die wässerige Lösung aufserdem ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung reduzierte, so waren bereits Anhaltspunkte genug für die Identität der gefundenen Säure mit Protocatechusäure gegeben. Um mich jedoch weiter von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, wurde der Rest der Krystallnadeln fein zerrieben, bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann davon eine Verbrennung mit Kupferoxyd ausgeführt.

0,2748 g wasserfreie Säure gaben 0,5478 CO_2 und 0,1026 H_2O.

Gefunden:		Berechnet:	
C	54,37	C	54,54
H	4,14	H	3,89
O	41,49	O	41,57

Somit war der Beweis geliefert, dafs in dem wässerigen Auszuge der Sternanisfrüchte, ebenso wie in dem der Shikimifrüchte, Protocatechusäure vorkommt.

Auch aus demjenigen Teil des wässerigen Auszuges der Sternanisfrüchte, welcher durch die Behandlung mit Alkohol als Gallerte abgeschieden wurde, gelang es, nach dem Wiederauflösen desselben in Wasser, durch Zusatz von Bleizuckerlösung eine weitere Menge von Protocatechusäure zu isolieren. Dagegen blieben meine Bemühungen, in diesem Niederschlage Anissäure, bezw. die in der Meifsner'schen Zusammenstellung erwähnte Oxalsäure nachzuweisen, erfolglos.

b) Shikiminsäure.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, war es Eijkman gelungen, in den Früchten von *Illicium religiosum*, ebenso wie in denen

von *Illicium anisatum*, eine bis dahin unbekannte Säure aufzufinden, welche er mit dem Namen Shikiminsäure belegte. Diese Säure ist nach den Angaben Eijkman's hauptsächlich in demjenigen Teile des wässerigen Auszuges enthalten, welcher durch Zusatz von Alkohol als Gallerte abgeschieden wird. Aufserdem findet sie sich auch in dem, nach der Ausschüttelung mit Äther, hinterbleibenden Rest des alkoholischen Auszuges. Kocht man den letzteren zu wiederholten Malen mit Alkohol von 85 bis 90° aus, so gehen die weniger reinen Anteile der Shikiminsäure in Lösung, während der zurückbleibende, fast weifse aus reiner Säure bestehende Anteil durch Behandlung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in chemischer Reinheit erhalten werden kann.

Was die Gewinnung dieser Säure aus dem durch Alkohol ausgefällten Anteil des wässerigen Extraktes der Früchte von *Illicium anisatum* anlangt, so versuchte ich, dieselbe zunächst nach dem Verfahren von Eijkman durch Sättigung mit Calciumkarbonat, bezw. Bleioxyd zu realisieren. Beide Verfahren lieferten indes kein befriedigendes Resultat, weshalb ich schliefslich folgenden Weg einschlug, der ein chemisch reines Produkt lieferte.

Das Extrakt wurde in einer genügenden Menge heifsen Wassers gelöst und dann zu dieser Lösung, unter kräftigem Umrühren, so lange Bleizuckerlösung hinzugefügt, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Bleiacetat keinen Niederschlag mehr fallen liefs. Nunmehr wurde der ziemlich voluminöse Niederschlag durch Kolieren und Pressen fast völlig von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt, letztere mit Ammoniak genau neutralisiert und nun so lange mit Bleiessig versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Diese Fällung besteht fast nur aus shikiminsaurem Blei und ist bedeutend heller gefärbt als die zuerst erhaltene. Sie wurde zunächst durch Abgiefsen, zuletzt durch Absaugen mit Hilfe der Wasserluftpumpe möglichst von dem überschüssig angewandten Bleiessig getrennt. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde der Niederschlag in einer genügenden Menge warmen Wassers fein verteilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung von Shikiminsäure wurde nun zur Trockne eingedampft, um etwa vorhandene Essigsäure zu verjagen, dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Baryumkarbonat in der Siedehitze gesättigt. Da die filtrierte Lösung von shikiminsaurem Baryum noch ziemlich stark gefärbt war, so versetzte

ich sie mit etwas Bleizuckerlösung und leitete alsdann Schwefelwasserstoff ein. Durch das gebildete Schwefelblei war die Hauptmenge von färbenden Stoffen bereits mit zu Boden gerissen worden, so dafs ich die davon abfiltrierte Lösung mit einer geringen Menge Tierkohle leicht völlig entfärben konnte. Nunmehr wurde die wiederum filtrierte Lösung erwärmt und mit einer eben zur Ausfällung des Baryts hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt. Die von dem gebildeten Baryumsulfat abfiltrierte Lösung von Shikiminsäure hinterliefs beim Abdampfen ein völlig reines Präparat.

In diesem Zustande stellt die Säure ein weifses, krystallinisches Pulver dar, welches, mit wenig Wasser zum Sirup angerührt und dann über Schwefelsäure gestellt, zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle schmolzen, in Übereinstimmung mit den Angaben Eijkman's, glatt bei 183 bis 184° C., ohne einen Verlust an Krystallwasser zu erleiden.

Die mir von Herrn Professor Eijkman zu Beginn meiner Arbeit gütigst zur Verfügung gestellte Probe der Säure ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgendes Resultat:

0,2015 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten: 0,3554 CO_2 und 0,1044 H_2O.

Eine späterhin mit selbstdargestellter Säure ausgeführte Verbrennung ergab für 0,2133 g Substanz: 0,3725 CO_2 und 0,1134 H_2O.

	I.	II.	$C_7H_{10}O_5$
C	48,1	48,08	48,27 Proz.
H	5,75	5,97	5,75 „
O	—	—	45,98 „

Die gefundenen Resultate stimmen sonach sehr gut mit der von Eijkman aufgestellten Formel überein.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger Formel wie für den einbasischen Charakter der Säure wurde dadurch erbracht, dafs 0,1756 g der bei 100° getrockneten Substanz in Wasser gelöst, unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator, mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge titriert wurden. Es wurden 10,1 ccm verbraucht; da jedes Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge nach obiger Formel 0,0174 g Shikiminsäure zu binden vermag, so wurden $10{,}10 \times 0{,}0174 = 0{,}1740 + 0{,}00174 = 0{,}1757$ g Shikiminsäure gefunden, was unter Berücksichtigung des zur Erzeugung der Rotfärbung erforderlichen Überschusses von 0,05 ccm Alkali als ein sehr günstiges Resultat angesehen werden mufs.

Shikiminsaures Calcium. Da es mir nicht gelingen wollte, behufs weiterer Charakterisierung der Shikiminsäure, das von Eijkma

dargestellte Silbersalz der Shikiminsäure darzustellen, so wandte ich mich der Darstellung der Salze der alkalischen Erdmetalle, in erster Linie des Kalksalzes, zu. Zu diesem Zweck sättigte ich einen Teil der Säure mit frisch bereiteter Kalkmilch. Um einen etwaigen Überschufs an Kalk zu entfernen, leitete ich in der Siedehitze Kohlensäure in die Lösung ein und filtrierte dann. Sobald durch Eindampfen eine hinreichende Konzentration erzielt war, stellte ich die Lösung über Schwefelsäure zur Krystallisation beiseite; bereits nach einigen Tagen schieden sich blumenkohlartige Krystallgebilde aus. Nachdem eine genügende Ausbeute erzielt war, zerdrückte ich die gebildeten Krystalle, sammelte dieselben auf einem Filter, wusch mit wenig Wasser und Alkohol nach und prefste sie zwischen Fliefspapier. Mit der lufttrockenen Substanz wurden zunächst einige Wasserbestimmungen bei 105 bis 110° ausgeführt.

Es verloren: 0,2566 g Substanz 0,0548 g H_2O = 21,35 Proz., 0,2100 g Substanz 0,0456 g H_2O = 21,71 Proz.

	Gefunden	
	I.	II.
H_2O	21,35 Proz.	21,71 Proz.

Der Formel $(C_7H_9O_5)_2Ca + 6H_2O$ entsprechen 21,86 Proz. H_2O.

Bei hierauf folgendem Glühen im Gebläse bis zum konstanten Gewicht hinterblieben ad I 0,0309 CaO, ad II 0,0247 CaO.

Auf wasserfreies Salz berechnet, entspricht dies einem Gehalte von 10,73 Proz. Ca, bezw. 10,90 Proz. Ca, während die Formel $(C_7H_9O_5)_2Ca$ einen Gehalt von 10,36 Proz. verlangt. Sonach dürfte dem Calciumsalz der Shikiminsäure die Formel $(C_7H_9O_5)_2Ca + 6H_2O$ zukommen.

Shikiminsaures Strontium. Eine genügende Menge der Säure wurde in heifsem Wasser gelöst und mit Strontiumkarbonat gesättigt, die filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und bis zur bleibenden Trübung mit Alkohol versetzt. Bereits nach 24 Stunden hatten sich warzenförmige Krystalle bis zur Gröfse einer halben Erbse abgeschieden, welche auf der abgeplatteten Seite eine völlig strahlige Struktur zeigten, während die gewölbte Oberseite gänzlich glatt erschien. Zerrieben stellten die Krystalle ein weifses Pulver dar, welches zur Analyse verwandt werden konnte. Zunächst wurden mehrere Wasserbestimmungen durch Trocknen bei 105 bis 110° ausgeführt. Dabei ergaben:

0,4804 g Substanz 0,0396 H_2O = 8,24 Proz., 0,2358 g Substanz 0,0194 H_2O = 8,22 Proz., 0,2024 g Substanz 0,0158 H_2O = 7,8 Proz.
Im Mittel wurden gefunden 8,02 Proz.

Berechnet für $(C_7H_9O_5)_2Sr + 2H_2O$ 7,06 Proz.
„ „ $(C_7H_9O_5)_2Sr + 3H_2O$ 11,26 „

Demnach dürfte die erstere Formel wohl die richtigere sein, da auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Wassergehalt immer in gleicher Höhe gefunden wurde.

Die ausgeführten Strontiumbestimmungen ergaben für die bei 105° getrocknete Substanz nachstehende Resultate:

0,2358 g Substanz gaben 0,0992 $SrSO_4$, 0,3853 g Substanz gaben 0,1670 $SrSO_4$.

	Gefunden		
	I.	II.	im Mittel
Sr	20,06 Proz.	20,69 Proz.	20,37 Proz.

Die Formel $(C_7H_9O_5)_2Sr$ verlangt 20,18 Proz. Sonach käme dem shikiminsauren Strontium die Formel zu: $(C_7H_9O_5)_2Sr + 2H_2O$.

Shikiminsaures Baryum. Nachdem sich die Lösung des Baryumsalzes so vorzüglich bei der Gewinnung der freien Säure bewährt hatte, versuchte ich, dieselbe durch Einengen in den krystallinischen Zustand überzuführen. Indefs sind meine bezüglichen Versuche zur Zeit noch nicht von Erfolg gekrönt gewesen. Dampft man nämlich die durch Schwefelblei und Tierkohle völlig entfärbte Lösung auf ein kleines Volumen ein und stellt sie dann über Schwefelsäure beiseite, so hinterbleibt schliefslich ein hellbrauner Sirup, der keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Versetzt man dagegen die ziemlich konzentrierte Lösung mit Alkohol bis zur stark milchigen Trübung, dann scheiden sich nach längerem Stehen nur Flocken aus, welche im Wasser leicht löslich sind und in der davon abfiltrierten Lösung auf weiteren Alkoholzusatz von neuem entstehen.

Vergleicht man die Formel der Shikiminsäure, $C_7H_{10}O_5$, mit der der Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, so findet man, dafs sie sich von letzterer nur durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheidet. Es erschien daher interessant, erstens den Versuch zu machen, die Shikiminsäure in Chinasäure überzuführen und zweitens ihr Verhalten bei der Oxydation und Reduktion mit dem der Chinasäure in Parallele zu stellen.

Versuche der Überführung der Shikiminsäure in Chinasäure.

0,4 g der Säure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr drei Stunden lang gekocht. Hierauf wurde die Lösung genau mit Kalilauge neutralisiert und zur Trockne verdampft. Die Hälfte des Rückstandes wurde mit 0,8 g Braunstein gemischt, in einen Reagiercylinder gegeben und mit einigen Tropfen 50proz. Schwefel-

säure befeuchtet. Nun verband ich den Reagiercylinder in geeigneter Weise mit einer Vorlage und leitete dann die Destillation durch langsames Erwärmen ein. Sobald das anfangs sehr heftige Schäumen aufgehört hatte, traten weifse Nebel auf, welche von dem in der Vorlage befindlichen Wasser mit schwach-gelblicher Färbung aufgenommen wurden. Nach und nach verdichteten sich dieselben auch bereits in dem Verbindungsrohr zu gelblichen Tröpfchen, nirgends jedoch konnten die charakteristischen gelben Krystalle von Chinon beobachtet werden. Sobald die Destillation beendet war, zog ich den Rückstand noch mit heifsem Wasser aus. Filtriert, zeigte auch dieser Auszug, ebenso wie das Destillat, einen an schweflige Säure, nicht aber an Jod erinnernden Geruch. Ich vereinigte daher beide Flüssigkeiten und schüttelte dieselben mit Äther aus, welcher indefs beim Verdunsten ebenfalls keine Chinonkrystalle hinterliefs.

Da auch ein zweiter mit dem Rest des Kalisalzes unter gleichen Verhältnissen ausgeführter Versuch dieselben negativen Resultate ergeben hatte, so kann wohl angenommen werden, dafs auf diesem Wege eine Überführung der Shikiminsäure in Chinasäure nicht möglich ist.

0,5 g shikiminsaurer Kalk wurden daher mit einem Überschufs von frisch bereiteter Kalkmilch und ca. 70 ccm Wasser drei Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt. Dann wurde heifs filtriert und aus dem heifsen Filtrat das noch in Lösung befindliche Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Die nochmals filtrierte Lösung wurde nun auf ein kleines Volumen eingeengt und über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Obwohl die sich bildenden Krystalle bereits in ihrer Bildungsweise wie in der Gruppierung eine grofse Ähnlichkeit mit denen von shikiminsaurem Calcium zeigten, prefste ich sie doch zwischen Fliefspapier und unterwarf sie dann der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Da auch hierbei keine Spur von Chinon in dem Destillationsprodukt zu finden war, so mufste der Versuch, die Shikiminsäure durch Kochen mit Kalkmilch in Chinasäure überzuführen, als erfolglos angesehen werden.

Einwirkung von Jodwasserstoff in statu nasc. auf Shikiminsäure.

Lautemann[1] berichtet, dafs bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinasäure als Endprodukt dieser Reaktion Benzoesäure

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm. 125, p. 9.

entstehe. Um zu erforschen, ob die um ein Molekül Wasser ärmere Shikiminsäure unter gleichen Bedingungen dasselbe Endprodukt liefere, verfuhr ich in folgender Weise.

In einer, nach den Angaben Lautemann's zuvor mit Kohlensäure gefüllte Retorte wurden 15,24 g fein zerriebenes Jod eingetragen und dann allmählich 2 g Stangenphosphor in kleinen Stücken hinzugefügt. Sobald die Bildung von Phosphortrijodid beendet war, wurde eine Lösung von 2,46 g Shikiminsäure in der eben genügenden Menge Wasser eingetragen und die Mischung unter Vorlage von etwas Wasser destilliert. Anfangs gingen geringe Mengen nicht gebundenen Jods über, dann aber färbte sich die vorher braunrote Flüssigkeit weingelb und die übergehenden Dämpfe verdichteten sich bereits im Retortenhalse zu einem nur schwach gefärbten Krystallbrei. Nach dem Erkalten erschien der Rückstand in der Retorte als eine fettartige Masse, die sich in heifsem Wasser bis auf einen geringen Rückstand von amorphem Phosphor ebenso klar auflöste, wie der im Retortenhalse befindliche Krystallbrei. Die filtrierten Lösungen beider wurden mit der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit vereinigt, mit Kalilauge neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich jetzt sofort ein weifser flockiger Niederschlag ab, der bei der wiederholten Behandlung der salzsauren Flüssigkeit mit Äther vollständig in letzteren überging. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Destillation vom Äther befreit, der Rückstand mit etwas Alkohol aufgenommen und nun nach dem Vorgange von Lautemann mit Calciumkarbonat neutralisiert. Die hierdurch gewonnene Lösung des neutralen Kalksalzes wurde filtriert, auf ein kleines Volumen eingeengt und das sich ausscheidende Kalksalz noch durch zweimaliges Umkrystallisieren gereinigt. Nunmehr zerlegte ich einen Teil des Kalksalzes durch Zusatz von Salzsäure, schüttelte die Lösung mit Äther aus und überliefs die ätherischen Auszüge auf einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung. Nachdem der Rückstand noch einer zweimaligen Sublimation zwischen Uhrgläsern bei der Temperatur des Wasserbades unterworfen war, erhielt ich seidenglänzende, ziemlich lange, weifse Nadeln, welche glatt bei 120° schmolzen, während dieselben nach der ersten Sublimation noch einen um einige Grade tiefer liegenden Schmelzpunkt gezeigt hatten. Die Krystalle waren in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem Wasser und Alkohol sowie in Äther löslich. Da ich mich durch eine vorgenommene Destillation mit Wasserdämpfen auch

von der leichten Flüchtigkeit der Säure mit Wasserdämpfen überzeugt hatte, so waren bereits Anhaltspunkte genug dafür gegeben, dafs die Shikiminsäure, ebenso wie die Chinasäure, bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure im Entstehungsmomente in Benzoesäure übergeht. Um indefs noch einen weiteren Beweis hierfür zu erbringen, versetzte ich den Rest der Lösung des Kalksalzes mit Silbernitrat, bis kein Niederschlag mehr entstand, sammelte den schwach gelblich gefärbten, am Licht rasch dunkler werdenden Niederschlag auf einem kleinem Filter und wusch denselben mit wenig kaltem Wasser aus. Eine von dem bei 100° getrockneten Salz ausgeführte Silberbestimmung ergab für 0,2387 Substanz 0,1123 met. Silber, was einem Gehalt von 47,04 Proz. entspricht.

Gefunden:	Berechnet:
47,04 Proz.	47,16 Proz.

Da auch dieses Resultat mit der Formel des benzoesauren Silbers sehr gut übereinstimmt, so ist wohl die Behauptung gerechtfertigt, dafs Shikiminsäure, ebenso wie die um ein Molekül Wasser reichere Chinasäure, durch Jodwasserstoff in Benzoesäure verwandelt wird.

Verhalten der Shikiminsäure bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure.

Wie Stenhouse[1] zuerst nachgewiesen hat, liefert Chinasäure bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, weshalb ich mich dieser Reaktion auch bei den oben erwähnten Versuchen der Überführung von Shikiminsäure in Chinasäure, allerdings mit negativem Erfolge, bediente. Da indefs immerhin die Möglichkeit vorlag, dafs diese ungünstigen Resultate durch das lange Kochen bezw. die vorherige Einwirkung von Kalkmilch auf die Shikiminsäure veranlafst seien, so wurde noch eine Oxydation reiner Shikiminsäure unter gleichen Bedingungen vorgenommen. Das Destillat zeigte jedoch genau denselben, an schwefelige Säure, nicht aber an Jod erinnernden Geruch, wie bei den oben geschilderten Versuchen. Ebenso konnten weder in dem Retortenhalse, noch im Destillat gelbe Krystalle von Chinon entdeckt werden. Ebensowenig konnte in dem Destillat selbst, wie in einem ätherischen Auszuge desselben, mit neutraler Eisenchloridlösung oder Bromwasser irgend welche Reaktion hervorgerufen werden. Während

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm., 59, p. 100.

sich also bei der Einwirkung von Jodwasserstoff eine völlige Übereinstimmung zwischen dem Verhalten der beiden Säuren ergeben hatte, konnte eine gleiche Beobachtung in betreff der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure nicht gemacht werden.

Trockene Destillation des shikiminsauren Calciums.

Nachdem ich durch trockene Destillation der freien Säure bereits zu den gleichen Resultaten wie Eijkman gelangt war, welcher unter den Produkten derselben, aufser Kohlensäure, hauptsächlich Benzophenol erwähnt, entschlofs ich mich, auch das Kalksalz einer gleichen Operation zu unterziehen. Die hierbei übergehenden, brenzlich riechenden Dämpfe wurden in Wasser aufgefangen und ein Teil der wässerigen Lösung zunächst mit Eisenchlorid geprüft. Da hierdurch eine, wenn auch rasch wieder verschwindende, grünblaue Färbung hervorgerufen wurde, so mufste auf die Gegenwart einer phenolartigen Verbindung geschlossen werden. Die Richtigkeit dieses Schlusses wurde noch durch folgende Reaktionen erhärtet.

Einige Tropfen des Destillats, mit Bromwasser auf einem Objektträger zusammengebracht, gaben nach kurzer Zeit die charakteristischen, mikroskopisch kleinen Krystalle von Tribromphenol.

Eine weitere Probe des Destillats mit einem Drittteil ihres Volumens an salpetersaurer Quecksilberoxydullösung versetzt und dann gekocht, färbte sich auf Zusatz eines Tropfens von Kaliumnitritlösung rötlich.

Der Rest der Flüssigkeit mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung versetzt und dann wie bei der vorigen Reaktion behandelt, nahm eine intensive Rotfärbung an.

Das Eintreten dieser drei, gerade für Benzophenol charakteristischen Reaktionen beweist somit, in Übereinstimmung mit den Angaben Eijkman's, dafs unter den Produkten der trockenen Destillation des Kalksalzes der Shikiminsäure, ebenso wie unter denen der freien Säure, Benzophenol vertreten ist.

Vorstehende Untersuchungen bestätigen im vollsten Umfange die bereits von Eijkman aufgestellte Behauptung, dafs die Shikiminsäure, ebenso wie die Chinasäure, dem Gebiete der aromatischen Verbindungen angehört. Ob dieselbe aber als ein Anhydroderivat der Chinasäure zu betrachten ist oder in gar keiner näheren Beziehung zu derselben steht, dürfte erst durch Darstellung der Acetylverbindung zu ermitteln sein, wozu ich aus Mangel an Material nicht mehr schreiten konnte.

c) Zucker.

Während Meifsner in seiner Analyse des Sternanis von Kohlehydraten nur solche von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$, nämlich Gummi und Stärke, aufzählt, erwähnen Husemann und Hilger[1] mit besonderem Nachdruck für *Illicium anisatum* „reich an Zucker". Da aufserdem der Geschmack der Früchte beim Zerkauen ein angenehm süfser ist, so richtete ich mein Bestreben darauf, festzustellen, ob überhaupt eine Zuckerart vorhanden sei, und gegebenen Falles, ob dieselbe aus Rohr- oder Traubenzucker bestände. Umsomehr mufste es mich befremden, in dem wässerigen Extrakt nach Behandlung desselben mit neutralem, wie basisch-essigsaurem Blei und Entfernung des Überschusses an beiden Reagentien aus dem Filtrat mittels Schwefelwasserstoff, keine Spur von irgend welchem krystallisationsfähigem Zucker, ja nicht einmal einen süfsen Geschmack auffinden zu können.

Da ich indefs annahm, dafs dieser Mifserfolg einzig und allein der vielfachen Einwirkung von Blei, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zuzuschreiben sei, so entschlofs ich mich, das von Schultze[2] mit so vielem Erfolg zum Nachweis von Rohrzucker eingeschlagene Verfahren zu befolgen.

Zu diesem Zweck wurden 400,0 Sternanis grob gepulvert und nach und nach mit 3 l Weingeist von 90 Proz. Tr. durch Digestion am Rückflufskühler erschöpft. Die vereinigten Auszüge wurden erkalten gelassen und dann filtriert. Das Filtrat engte ich zunächst durch Abdampfen auf ungefähr 1,5 l ein und erhitzte es dann in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Wasserbade zum Sieden. Sobald dieses Ziel erreicht war, fügte ich nach und nach eine heifsgesättigte Lösung von ca. 40,0 Strontiumhydroxyd in Wasser hinzu und erhielt die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde im Sieden. Bald trat die Abscheidung eines flockigen, dunkelgefärbten Niederschlages (I) ein, den ich erst durch Kolieren von der Flüssigkeit (F_1) trennte, dann aber durch Pressen zwischen Fliefspapier möglichst von der anhaftenden Mutterlauge befreite. Hierauf bereitete ich in einer Schale eine heifsgesättigte, wässerige Lösung von Strontiumhydroxyd, trug in diese jenen Niederschlag ein, kochte wiederum eine halbe Stunde und filtrierte dann noch heifs. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand, welcher

[1] Pflanzenstoffe von Husemann und Hilger, Berlin. 1882, p. 601.
[2] E. Schultze: Landwirtschaftl. Versuchsstat. 1887, p. 408.

eventuell aus fast reinem Strontiumsaccharat bestehen mufste, wurde ausgewaschen, in viel heifsem Wasser suspendiert und durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze zerlegt. Die von dem abgeschiedenem Strontiumkarbonat getrennte Flüssigkeit hinterliefs beim Eindampfen nur einen unbedeutenden Rückstand, der bitter, aber nicht im mindesten süfs schmeckte.

Von der Annahme ausgehend, dafs dieses negative Resultat vielleicht dadurch veranlafst sei, dafs das Strontiumsaccharat wegen Mangels an Alkohol gar nicht zur Abscheidung gelangt sei, wandte ich mich der Kolatur (F_1) zu. Nachdem ich dieselbe noch mit einem halben Liter Spiritus versetzt hatte, ohne dadurch eine Abscheidung zu erzielen, erhitzte ich sie von neuem zum Sieden und trug wiederum eine heifsgesättigte Lösung von Strontiumhydroxyd ein. Jetzt schied sich sehr rasch ein sandiger, schwachgelb gefärbter Niederschlag ab, der nach halbstündigem Kochen noch heifs auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde. Filtrat und Waschwasser (F_2) wurden für weitere Verarbeitung beiseite gestellt. Der Niederschlag, in der oben geschilderten Weise verarbeitet, hinterliefs fast gar keinen Rückstand, bestand somit wohl nur aus Strontiumhydroxyd. Um mich auch zu überzeugen, dafs auch das zuletzt erhaltene Filtrat (F_2) frei von Zucker sei, dampfte ich dasselbe zunächst auf ein kleines Volumen ein und befreite es dann durch Einleiten von Kohlensäure von dem nicht an organische Säuren gebundenen Strontiumhydroxyd. Durch Filtration trennte ich die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Strontiumkarbonat und dampfte dieselbe auf ein kleines Volumen ein. Durch Zusatz von absolutem Alkohol brachte ich die Strontiumsalze organischer Säuren zur Fällung und filtrierte von diesen ab; auch in diesem Filtrat konnte ich jedoch ebenfalls keinen Zucker nachweisen. Somit war der Beweis erbracht, dafs in den Früchten von *Illicium anisatum* Rohrzucker nicht vorkommt.

Um weiter für meine Vermutung, dafs der süfse Geschmack der Früchte allein dem ätherischen Öl zukomme, den Beweis zu erbringen, schlug ich folgenden Weg ein.

Je 20,0 g Sternanis wurden grob gepulvert und in einem Soxhletschen Extraktionsapparate mit Petroleumäther vollständig erschöpft. Der zurückbleidende Sternanis, welcher nur noch eine Spur ätherischen Öles enthielt, schmeckte nach dem Verdunsten des Petroleumäthers ebensowenig süfs, wie ein aus einem Teile desselben bereiteter Auszug.

Um weiter die Abwesenheit von Zucker darzuthun, erwärmte ich den Rest des Rückstandes mit stark verdünnter Salzsäure ungefähr 40 Minuten lang am Rückflufskühler. Hierauf wurde die rotbraune Flüssigkeit filtriert, das Filtrat mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure angesäuert. Mit Phenylhydracinacetatlösung versetzt, digerierte ich die Flüssigkeit alsdann mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Da sich jedoch weder aus der verdünnten, noch aus der durch Abdampfen eingeengten Flüssigkeit die für Glukosazon charakteristischen, gelben Krystalle abschieden, sondern nur die Bildung eines ganz geringen gelben Hauches auf der Oberfläche der Flüssigkeit beobachtet werden konnte, so kann von einem Reichtum an Rohr- oder Traubenzucker in den Früchten von *Illicium anisatum* wohl kaum die Rede sein. Letztere äufserst schwache Reaktion dürfte wohl auf eine Umwandlung der in den Früchten vorhandenen Stärke oder derselben verwandten Kohlehydrate in Zucker, bedingt durch das Erhitzen mit Salzsäure, zurückzuführen sein.

Hierdurch dürfte bewiesen sein, dafs in den Früchten von *Illicium anisatum* weder Rohr- noch Traubenzucker in irgendwie beträchtlicher Menge enthalten ist, der süfse Geschmack derselben vielmehr wohl im wesentlichen auf die Gegenwart des ätherischen Öles zurückgeführt werden mufs.

d) Stickstoffhaltige Basen.

Wie oben erwähnt, war es Eijkman gelungen, aus den entfetteten Früchten von *Illicum religiosum* eine stickstofffreie Verbindung als giftig wirkenden Bestandteil abzuscheiden. Das Vorhandensein einer gleichen oder ähnlichen Verbindung in den Früchten von *Illicium anisatum* schien indefs, trotz der Verwandtschaft mit *Illicium religiosum*, schon dadurch ausgeschlossen zu sein, dafs irgendwelche toxische Wirkungen beim Genufs von Sternanis bisher nie beobachtet wurden. Auch bei der Ausführung vorstehender Untersuchung bin ich nicht auf eine krystallisierbare Verbindung gestofsen, welche ähnlichen Charakter wie das Shikimin der Shikimifrüchte gezeigt hätte.

Dagegen sagt Flückiger in der schon citierten Abhandlung: „In beiden Formen des Sternanis scheint ein Alkaloid in höchst geringer Menge vorhanden zu sein.“ Wenn ein solches Alkaloid thatsächlich in dem Sternanis vorhanden war, so mufste es bei dem Reichtum an freien, organischen Säuren in den wässerigen Auszug mit übergegangen sein und sich in derselben Flüssigkeit finden, in der ich, allerdings

vergebens, nach Zucker gesucht hatte. Ich verdampfte daher zunächst einen Teil der genannten Flüssigkeit zur Trockne, kochte den Rückstand mit Alkohol aus und versetzte die filtrierte alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, wodurch indefs, auch selbst nach längerem Stehen, keine Ausscheidung eintrat.

Ein weiterer Teil der auf ein kleines Volumen eingeengten Flüssigkeit wurde mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberjodid-jodkalium, eine andere nach vorherigem Ansäuern mit Schwefelsäure mit phosphomolybdänsaurem Natrium, der Rest endlich mit Phosphorwolframsäure versetzt. Da jedoch durch keine dieser sonst so empfindlichen Alkaloidreagentien ein charakteristischer Niederschlag hervorgerufen wurde, so darf wohl angenommen werden, dafs stickstoffhaltige Verbindungen alkaloidartigen Charakters in den Früchten von *Illicium anisatum* nicht vorkommen.

Zusammenstellung der Resultate.

Das ätherische Öl von *Illicium anisatum* besteht in seiner Hauptmasse aus Anethol. Aufserdem enthält dasselbe geringe Mengen von Terpenen, von Safrol, von dem Monoäthyläther des Hydrochinons, von Anissäure sowie vermutlich eine komplizierter zusammengesetzte Verbindung der aromatischen Reihe mit längerer Seitenkette, welche bei der Oxydation unter anderem Veratrumsäure und Piperonal liefert.

Das fette Öl enthält neben bedeutenden Mengen von Fett- und Ölsäureglyceriden nachweisbare Mengen von Cholesterin und Verbindungen der Phosphorsäure. Cholin konnte nicht nachgewiesen werden.

Das wässerige Extrakt enthält, aufser Protocatechusäure, die von Eijkman entdeckte Shikiminsäure. Eine Überführung dieser Säure in die nur um ein Molekül Wasser reichere Chinasäure ist bisher nicht gelungen.

Zucker kommt in irgendwie beträchtlicherer Menge in den Früchten von *Illicium anisatum* nicht vor; der süfse Geschmack derselben dürfte vielmehr im wesentlichen dem vorhandenen ätherischen Öle zuzuschreiben sein.

Stickstoffhaltige Basen konnten in dem wässerigen Extrakt nicht nachgewiesen werden.

Über die Terpene der Massoyrinde.

Von O. Wallach.

(Eingegangen den 22. 1. 1891.)

Die Abhandlung (d. Archiv 228, 687), in welcher R. Woy meine Bemerkungen über das von ihm als „Massoyen“ beschriebene Terpen als ungerechtfertigt bekämpft, glaube ich im Interesse der Sache nicht ohne jede berichtigende Entgegnung lassen zu können, da Woy an seiner Ansicht und an seinen Angaben festhält. Zur Klärung der Sachlage möchte ich zunächst folgendes feststellen.

Woy hat behauptet, aus dem Massoyrindenöl ein neues Terpen von folgenden Eigenschaften isoliert zu haben: Siedepunkt 172° bis 173°. spez. Gewicht = 0,8619 bei 13° und 0,8581 bei 18°, optisch rechtsdrehend; das Terpen bildet ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, vom Schmelzpunkt 93°, ein Nitrosochlorid, Schmelzpunkt 97° bis 98°, ein Bichlorhydrat, Schmelzpunkt 50°.

Irgendein anderes als dieses, seiner Ansicht nach neue Terpen hat Woy im Massoyrindenöl nicht aufgefunden.

Dafs nun ein Terpen von den angegebenen Eigenschaften existieren sollte, schien mir in hohem Grade unwahrscheinlich zu sein. Ich habe daher die terpenhaltige Fraktion des Massoyrindenöles — übrigens nur ganz beiläufig — auch untersucht und gefunden: das Massoyrindenöl enthält:

1. eine relativ grofse Menge Pinen.
2. Limonen und vielleicht auch Dipenten.

Ob im Rohöl Dipenten enthalten sei, habe ich unerörtert gelassen. Es kann aus dem Pinen oder Limonen bei dem wiederholten Fraktionieren entstanden sein. Ich verweise diesbezüglich auf meine Bemerkungen Annalen d. Chem. 252, 101. Ob neben den genannten Bestandteilen noch ein neues Terpen im Massoyrindenöl enthalten sei, habe ich gleichfalls ganz dahingestellt sein lassen, bin aber zu der Ansicht gelangt, dafs, wenn das der Fall ist, dies Terpen dann gewifs nicht die Eigenschaften besitzt, welche Woy ihm zuschreibt. Auf Grund der von mir gemachten Erfahrungen und auf Grund der von Woy gemachten Angaben habe ich es im Gegenteil als mehr wie wahrscheinlich hingestellt, dafs Woy ein Gemenge unter den Händen gehabt hat, das — vielleicht neben anderen Körpern — jedenfalls Pinen und Limonen enthielt.

Die Richtigkeit meiner Ansicht wird nun von Woy sehr lebhaft bestritten. Das Pinen, von dessen Anwesenheit er nichts bemerkt hat, behauptet Woy, würde bei der von ihm vorgenommenen Destillation des Rohöles im Vakuum wohl „zum gröfsten Teil abgedunstet sein.“ Nach meiner eigenen Angabe „enthalte das Rohöl nur einen sehr geringen Terpengehalt, und in diesem sei Pinen nur in kleiner Menge vorhanden.“ Der erste Teil der Wiedergabe meiner Worte ist richtig, der zweite etwas frei verändert. Ich habe nämlich wörtlich gesagt: „Bei genügend sorgfältiger Destillation des Terpens ... liefs sich ein verhältnismäfsig reichlicher, zwischen 160 bis 165° siedender Anteil isolieren.“

Es gehört eine ungemein geringe Erfahrung bezüglich des Verhaltens von Terpengemengen dazu, wenn man glauben machen will, es liefse sich bei Fraktionierung im Vakuum aus einem pinenhaltigen Gemenge das Pinen „abdunsten“. Ein direkter Anhalt dafür, dafs Woy's Präparat noch reichlich Pinen enthielt, liegt für mich in seiner Angabe, dafs sein Terpen das spez. Gewicht von 0,8581 bei 18° zeigte.

Es ist ermittelt worden das spez. Gewicht (bei 20°) von

	Pinen	Limonen[1]	Dipenten[2]	Sylvestren[3]
spez. Gewicht:	0,858	0,846	0,845	0,848

Kein Terpen mit zwei Äthylenbindungen zeigt ein annähernd so hohes spez. Gewicht wie das Massoyen, und es ist nicht anzunehmen, dafs ein nah verwandtes Isomeres (und ein solches müfste das Massoyen nach Woy's eigener Annahme doch sein) in diesem Punkt ganz abweichende Eigenschaften besitzen sollte. Woy hätte sich das selbst sagen können, aber er berücksichtigt die Litteratur so wenig, dafs er (Archiv d. Pharm. 228, 34) das spez. Gewicht des Dipenten nach einer ganz veralteten Angabe zu 0,85384 aufführt!

Wie aus Woy's bei 172 bis 173° siedendem Massoyen das von mir gleichfalls im Massoyrindenöl aufgefundene höher (um 175°) siedende und für Limonen gehaltene Terpen abgedunstet ist, erfahren wir aus seiner neuen Abhandlung nicht. Dagegen ist Woy sehr ungehalten auf mich, weil ich nicht den „bei 172° siedenden“ Teil des Massoyöles isoliert hätte und hält mir vor: „bei genügend sorgfältiger Destillation

[1] Annalen d. Chem. 246, 222.
[2] Annalen d. Chem. 245, 197.
[3] Annalen d. Chem. 252, 149.

will Wallach in der von 170 bis 175° übergehenden Fraktion nur Limonen und Dipenten sehen, trotzdem Limonen von 175 bis 177°, Dipenten sogar von 181 bis 182° siedet. Mein Destillat behielt den Siedepunkt 172° konstant bei, obgleich ich die Destillation zu den verschiedensten Malen wiederholte etc.“

Zunächst ist zu konstatieren, dafs Woy meine Angaben auch an dieser Stelle unrichtig wiedergiebt. Es ist nirgends gesagt, dafs ich „nur“ Limonen und Dipenten in der Fraktion 170 bis 175° annehme. Die Einschaltung dieses „nur“ ist eine Entstellung meiner Angaben und läfst diese widersinnig erscheinen. Selbstverständlich wird der niedrige Siedepunkt, zum Teil wenigstens, auf die Gegenwart des so schwer zu entfernenden Pinens zurückzuführen sein. Ein Destillat von konstantem Siedepunkt 172° konnte ich aber deshalb nicht untersuchen, weil es mir nicht gelungen ist, einen konstanten Siedepunkt zu erzielen, und ich habe es auch als aussichtslos angesehen, mit dem zu Gebote stehenden Material eine konstant siedende Verbindung aus dem mir vorliegenden Terpengemenge abzuscheiden.[1]

Es ist mir nämlich wohlbekannt, dafs, wenn man Gemenge von Pinen (Siedepunkt 160°) mit den um 175° siedenden Terpenen destilliert, dafs man dann sehr leicht Fraktionen von scheinbar konstantem Siedepunkt bei 170°, 171°, 172° etc. abscheiden kann. Wenn man ein solches Produkt einem Unerfahrenen in die Hände giebt, so wird er es für einen einheitlichen, ziemlich konstant siedenden Körper halten können, wenn er es auch mehrmals „destilliert“. Ob Gemenge vorliegen, kann man nur erkennen, wenn man unter Anwendung geeigneter Dephlegmatoren und mit grofsem Zeitaufwand fraktioniert. Erst solche „genügend sorgfältige“ Destillation belehrt eben darüber, dafs ein bei gewöhnlicher Destillation scheinbar konstant siedendes Produkt thatsächlich doch einen zwischen ziemlich weiten Grenzen liegenden Siedepunkt haben kann. Im vorliegenden Fall enthielt das Präparat nun

[1] Ich habe mich schon in den Annalen d. Chem. 258, 342 dahin ausgesprochen, dafs wohl mindestens 20 kg Rohöl erforderlich sein dürften, um eine einigermafsen sichere Entscheidung darüber herbeiführen zu können, ob ein neues Terpen in dem Öl enthalten sei. Nach Woy's, vielleicht etwas hoher Schätzung sind überhaupt nur 6 Proz. terpenhaltige Fraktionen im Rohöl. Von diesen 6 Proz. ist aber wieder ein sehr erheblicher Prozentsatz sicher Pinen. Ich weifs nicht, wie viel Kilogramm Öl Woy in Arbeit genommen hat. Mir standen nur wenige Pfund zur Verfügung.

jedenfalls ein Gemenge von Pinen (Siedepunkt 160°) und einen um 175° siedenden Terpen (meiner Ansicht nach Limonen bezw. Dipenten). Ist daneben nun noch eine dritte, bei 172° siedende Verbindung anwesend gewesen, wie war es möglich, letztere in reinem Zustande zu isolieren, zumal wenn vielleicht nur 100 g Gesamtflüssigkeit zur Verfügung standen?

Da ich von hundertfältigen Versuchen her weifs, wie grofse Schwierigkeiten es hat, Pinen aus Gemengen völlig zu entfernen, so bleiben mir eben die Resultate von Woy, der augenscheinlich keine Schwierigkeit gefunden hat eine konstant bei 172° siedende einheitliche Verbindung aus dem Massoyöl abzuscheiden, für meine Person unverständlich.

Nicht weniger unbegreiflich ist mir allerdings die Thatsache, dafs jemand, der über Terpene arbeitet, heute noch sagen kann, dafs „Limonen von 175 bis 177°, Dipenten sogar von 181 bis 182° siedet." Woy ist sich also noch nicht darüber klar, dafs Dipenten ein Gemenge gleicher Teile + und — Limonen ist, und dafs beide Produkte denselben Siedepunkt haben. Schon lange ehe diese Thatsache bekannt war, habe ich aber den Siedepunkt[1] des reinsten auf synthetischem Wege erhaltenen Dipentens zu 178° angegeben und deutlich genug durchblicken lassen, dafs auch dieser Siedepunkt noch etwas zu hoch angenommen sein könnte.

Woy beklagt sich darüber, dafs ich nicht, wie er, in ätherischer Lösung, sondern in Eisessiglösung bromiert hätte, „um sein bei 93° schmelzendes Bromid" zu erhalten. Woy verkennt dabei vollkommen den Sachverhalt. Mir lag ja nur daran, zu beweisen, dafs das „Massoyen" ein Gemenge bekannter Terpene enthalte (vielleicht neben neuen Körpern). Ich wollte die Gegenwart von Limonen oder Dipenten nachweisen und habe deshalb natürlich zum Nachweis dieser Verbindungen unter den Bedingungen gearbeitet, von denen ich weifs, dafs sie zuverlässige und nicht unter solchen, von denen mir bekannt ist, dafs sie unzuverlässige Resultate geben. Wenn aber Woy bei der Gelegenheit die Ansicht ausspricht, bei dem Bromieren in eiskalter essigsaurer Lösung (also nach Vorschrift) könnte eine Inversion des Massoyens in Dipenten eingetreten sein, so wäre das allerdings eine neue, besonders bewerkenswerte Eigenschaft des merkwürdigen Massoyens,

[1] Annalen d. Chem. 245, 197.

denn dafs durch abgekühlten Eisessig schon irgendeinmal eine Inversion eines Terpens erfolgt wäre, diese, wie Woy meint „bekannte Thatsache“ ist mir ganz neu.

Woy hält sich dann daran, dafs die von ihm beobachteten Schmelzpunkte der Nitrosochloride aus Massoyen von denen des Limonens etwas abweichen und sagt: „über die Schmelzpunkte des aus dem Terpen gewonnenen Nitrosochlorids und des Nitrosochloridhydrochlorids, welche ich, statt bei 103° und 113°, wie beim Limonen, bei 99° und 107° fand, wird von Wallach nichts gesagt.“ Ich habe das allerdings unterlassen, weil ich bereits, Annalen d. Chem. 245, 261, angab: „Überhaupt wird man bemerken, dafs in dieser Verbindungsgruppe nicht nur isomere, sondern auch analoge Substanzen bezüglich ihres Schmelzpunkts meist eine grofse Übereinstimmung zeigen. Auf die Schmelzpunktsbestimmungen selbst ist übrigens hier kein besonderer Wert zu legen, da die Nitrosate und Nitrosochloride sich meist beim Schmelzen zersetzen, und schon durch sehr geringe Verunreinigungen der Zersetzungspunkt beeinflufst werden kann.“ Die dem Carvoxim entsprechende Verbindung hat Woy aus seinem Nitrosochlorid nicht dargestellt. Das wäre aber unbedingt erforderlich gewesen, wenn der Beweis geführt werden sollte, dafs keine Limonen- oder Dipentenverbindung in dem Woy'schen Nitrosochlorid vorlag. Carvoxim und seine Gewinnung aus Nitrosochlorid war schon längst bekannt, als Woy seine Arbeit begann. Ich möchte auf sonstige Bemerkungen Woy's, soviel sich auch darüber sagen liefse, nicht ausführlicher eingehen. Ich werde meine Ansicht, dafs der von Woy, Archiv d. Pharm. 228, 22, als „Massoyen“ beschriebene Körper „bis auf weiteres nicht als neues Terpen aufgeführt werden dürfe“, so lange festhalten, bis der strenge Nachweis gelungen ist, dafs es ein Terpen giebt vom Siedepunkt 172°, spez. Gewicht = 0,858 bei 18°, das ein bei 93° schmelzendes Tetrabromid und ein bei 50° schmelzendes Dihydrochlorid liefert, und dafs diese Verbindung (nicht etwa unbekannte Terpene oder sonstige Körper von anderen Eigenschaften) im Massoyrindenöl vorkommt. Erst wenn dieser Nachweis gelungen ist, würde ich zugeben können, dafs meine neulichen Bemerkungen zu scharf waren. Die Kritik darüber, dafs Woy bekannte Terpene im Massoyrindenöl übersehen hat, wird ja allerdings immer als gerechtfertigt bestehen bleiben.

Abstammung der Aloë.

Von F. A. Flückiger.

(Eingegangen den 9. II. 1891.)

Pharm. Germ., ed. III, das Arzneibuch des Deutschen Reiches, leitet die bei uns ausschliefslich zugelassene Aloe in erster Linie von Aloe ferox ab. Von der Richtigkeit dieser Angabe durfte man im Hinblick z. B. auf Pappe's Florae Capensis medicae Prodromus, ed. 2, 1857 (Cape Town), p. 41, wohl überzeugt sein; Hanbury und ich gaben in der Pharmacographia dieser Meinung Ausdruck, gestützt namentlich auch auf einen in dem genannten Werke mitgeteilten Brief eines Kolonisten in Ost-Somerset im Caplande, Peter Mac Owan, welchem Hanbury eine anschauliche Schilderung der Aloëbereitung verdankte; Mac Owan erklärte die einzige, dazu in seiner Gegend benutzte Art für A. ferox. Ebenso hatte schon früher Backhouse, gleichfalls als Augenzeuge, A. ferox als Stammpflanze der fraglichen Droge bezeichnet.

Die Engländer legen freilich auf diese kein Gewicht, da bei ihnen nur die Aloë aus Barbados üblich ist. Aber auch ein Zeugnis von anderer Seite bestärkte mich in der Überzeugung, dafs A. ferox den gröfsten oder wenigstens einen guten Teil der Kap-Aloe liefere. Ein Handelsbericht des Deutschen Handelsarchivs 1888, p. 37, nämlich sagt aus, dafs A. ferox die beste, A. africana eine beinahe ebenso gute, A. plicatilis eine weniger geschätzte Ware gebe. Da die letztere Art mehr im westlichen Teile des Kaplandes, in Paarl und Stellenbosch, die beiden anderen Arten vorzüglich im Osten wachsen, so durfte füglich in der Mitteilung des Handelsarchivs eine neue Bestätigung der Annahme erblickt werden, welcher Aloe ferox eine Stelle in der neuen Ausgabe der Pharm. Germ. zu verdanken hat. Allerdings ist es möglich, dafs der Korrespondent des Handelsarchivs einfach aus Pappe geschöpft hatte.

In der Pharmacographia war zum ersten Male eine höchst eigenartige Sorte Aloë unter dem Namen Natal-Aloë beschrieben worden, welche, als zum medizinischen Gebrauche ungeeignet, ohne praktische Bedeutung geblieben ist. Ihre Stammpflanze war den Verfassern der Pharmacographia unbekannt, doch vermuteten sie, dafs diese Aloë aus der Kolonie Natal von einer jener baumförmigen, grofsen Arten geliefert werde.

Zu meiner Überraschung enthielt das „Bulletin of miscellaneous information“, welches der Gartendirektor von Kew veröffentlicht, in der Nummer 44, vom August 1890, die Nachricht, dafs im nördlichen Hafen des Natallandes, Greytown, Aloë ausgeführt werde, welche man dort aus Aloe ferox bereite. Die Ware ist im Bulletin ausdrücklich als Natal-Aloë bezeichnet. Der Verfasser des Berichtes, J. M. Wood, wiederholte seine Angabe im Bande XXI des Pharmaceutical Journal, p. 495 und 587, oder vielmehr die Redaktion des Journals brachte die Sache hier zur Sprache.

In der Voraussetzung, dafs es sich nicht um die so leicht kenntliche wirkliche Natal-Aloë handle, wandte ich mich an den Direktor des Gartens von Kew, Herrn Thiselton Dyer, welcher die Güte hatte, mir eine Probe der von Wood gelieferten Aloësorte zukommen zu lassen. Sie ist in der That unzweifelhaft die in der Pharmacographia geschilderte Natal-Aloë und zeigte mir das Verhalten des Nataloïns, welches sich in meiner Pharmakognosie, 2. Auflage (1883), p. 192, angegeben findet.

In Kew hält man dafür, dafs Wood die angegebene Pflanze, Aloe ferox, richtig erkannt habe und dafs das von ihm eingesandte Präparat zweifellos von der genannten Art herrühre. Es ist ferner undenkbar, dafs Aloe ferox etwa imstande wäre, zwei so durchaus verschiedene Substanzen zu liefern, wie die ganz krystallinische Natal-Aloë einerseits und die durchscheinende, vollständig amorphe Aloe lucida, die gemeine Kap-Aloë, anderseits. Hiernach müfste also wohl Aloe ferox als Stammpflanze der letztgenannten Droge gestrichen werden.

Dafs etwa die Benennung Aloe ferox von den Systematikern in verschiedenem Sinne gebraucht worden sei, ist mir nicht erinnerlich.

Man sieht, es wäre immerhin eine grofse Lücke in unserer botanischen und chemischen Kenntnis der Aloëarten auszufüllen, namentlich der am Kap in Betracht kommenden. Bei Gelegenheit der grofsen Ausstellung Indiens und der Kolonieen in London, 1886, waren 3 Sorten Aloë vom Kap zu sehen, die beste wurde, ohne genauere Auskunft, der Aloe ferox zugeschrieben; eine der Barbadossorte ähnliche, also wohl krystallinische, von angeblich weit milderer Wirkung, welche nur von den Kolonisten gebraucht werde, schreiben die amtlichen Erläuterungen (Reports on the Colonial Sections of the Exhibition, edited by H. T. Wood, London 1887, 250) der Aloe plicatilis zu. Drittens wird in dem Berichte Natal-Aloë ohne Nennung einer Stammpflanze angeführt.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

34. Über die Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen.

Von Dr. Georg Zölffel.

(Eingegangen den 15. II. 1891.)

A. Algarobilla.

Unter dem Namen Algarobilla (*Algarobito*, *Algarobo*) kommen seit einiger Zeit die Früchte mehrerer chilenischer Caesalpiniaceen auf den europäischen Markt, die infolge ihres Gerbstoffgehaltes in ihrer Heimat zum Gerben und zur Schwarzfärberei verwendet werden, und deren Nutzbarmachung in neuerer Zeit, auch in Europa, vielfach versucht wird.

Vorwiegend sind es die Hülsenfrüchte der *Caesalpinia brevifolia Benth.* (*syn. Balsamocarpon brevifolium Clos.*[1]), die vermöge ihres reichlichen Gerbstoffgehaltes die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Dieselben haben eine Länge bis zu 5 cm, bei 1 bis 1,5 cm Dicke, sie sind walzenförmig, an der Naht und am Rücken öfters eingebogen, von gelber bis brauner, oft stellenweise zinnoberroter Farbe. Die Früchte enthalten bis zu 6, meistens jedoch nur 3 bis 4 braune, plattgedrückte Samen. Die Stammpflanze ist in Claudis Gay's Historia fisica y politica de Chile Botanica, Tomo II genauer beschrieben, und in dessen Atlas, Tafel XX, abgebildet.

Obschon bereits eine Reihe von Abhandlungen[2] pharmakognostisch-botanischer Natur vorliegen, so waren doch chemische Untersuchungen des in dem Parenchym der Früchte lagernden Gerbstoffs bisher nicht vorhanden. Ich habe es daher auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. Schmidt unternommen, diesen Gerbstoff zu studieren, seine Zusammensetzung und Spaltungsprodukte zu ermitteln,

---

[1] Früher auch von Inga Marthae Sprengel abgeleitet.

[2] F. F. Hanauseck, Zeitschr. des Allg. österr. Apoth.-Ver. 1879, No. 11. — R. Godefroy, ebendaselbst 1879, No. 9. — Flückiger, Just's Bot. Jahresber. 1880, 760. — Hartwich, Archiv d. Pharm. 1880, 281.

sowie seine etwaigen Beziehungen zu anderen bis jetzt bekannten Stoffen dieser Art aufzuklären.

Bei den vorliegenden Untersuchungen mufste ich mich in der Hauptsache darauf beschränken, die bekannten Methoden der Gerbstoffuntersuchung, welche durch Löwe[1] eine schätzenswerte Bereicherung erfahren haben, mit geringen Abweichungen zur Anwendung zu bringen, um dann zum Schlufs die durch die Sachlage notwendig gewordene Trennung zweier Gerbstoffe zu versuchen und durchzuführen.

Arbeiten, auf die im Laufe dieser Abhandlung noch Bezug genommen werden wird, sind die von Günther[2] über Dividivi, Myrobalanen und Sumach, und von Löwe,[3] über den Gerbstoff der erstgenannten beiden Früchte.

Über die chemische Natur des Gerbstoffs der Algarobilla (von *al garub*, eine Schote, arabisch) genannten Hülsenfrucht, liegen, wie bereits erwähnt, noch keinerlei Arbeiten vor. In der einschlägigen Litteratur war nichts zu finden als eine kurze Notiz von Böttinger,[4] wonach es ihm gelungen sei, ein Derivat des Gerbstoffs dieser Früchte mit 40 Proz. Acetylgehalt darzustellen. Dieses, ohne weitere experimentelle Daten mitgeteilte Resultat läfst jedoch kaum einen Schlufs auf die Natur des Gerbstoffs zu. Vielleicht hätte man hiernach eine Beziehung des Algarobillagerbstoffs zum Gallusgerbstoff mutmafsen können, da auch von letzterem eine Acetylverbindung mit einem Gehalt von 40,6 Proz. Acetyl bekannt ist. Vorversuche, welche ich mit der Algarobilla anstellte, bestätigten jedoch diese Vermutung in keiner Weise, vielmehr ergab sich dabei für den Algarobillagerbstoff ein von dem Galläpfelgerbstoff durchaus abweichendes Verhalten. Kocht man nämlich den wässerigen Auszug der Algarobillafrüchte mit verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt die Abscheidung reichlicher Mengen einer körnigen, dunkelbraunen Substanz, schüttelt man dann die abfiltrierte, ebenfalls dunkelbraune Flüssigkeit mit Äther aus, so nimmt dieser ein gelbbraun gefärbtes, krystallinisches Spaltungsprodukt auf, das in seinen Reaktionen zwar Ähnlichkeit mit Gallussäure zeigt, jedoch durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und sein anscheinend abweichendes Verhalten bei der trockenen Destillation sich von Gallussäure unterscheidet. Die

[1] Fresenius Zeitschr. B. 11, p. 365 ff.
[2] Inaug.-Diss. Dorpat 1871.
[3] Fresenius Zeitschr. B. 14, p. 35 ff.
[4] Kopp-Will'scher Jahresber. 1884, p. 1294.

Leichtlöslichkeit der isolierten Verbindung war auch die Ursache, weshalb die Reinigung dieses Spaltungsproduktes durch direktes Umkrystallisieren nicht gelingen wollte. Allerdings stellte es sich in dem weiteren Verlauf der Arbeit heraus, dafs nur die hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen die Ursache dieser Verschiedenheiten waren, welche anscheinend zwischen Gallussäure und jenem Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs obwalteten. Es zeigte sich bei diesen Vorversuchen ferner, dass ein grofser Teil des Gerbstoffs, trotz fortgesetzter Behandlung mit Schwefelsäure, der Zersetzung entging, indem der Rückstand, nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure mittels Barytwasser, noch reichliche Fällungen mit Leim, Eiweifs und Alkaloiden lieferte.

Unter diesen Umständen schien es mir angezeigt zu sein, zunächst die chemische Natur der Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs festzustellen und vor der Hand von einer Reindarstellung desselben abzusehen. Auf der Basis der hierbei erzielten Resultate weiter bauend, habe ich mich dann später bemüht, die Zusammensetzung und die chemische Konstitution des Gerbstoffs selbst zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke mufste zunächst auf die Darstellung gröfserer Mengen der Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs Bedacht genommen werden, und wurde dies, wie im nachstehenden erörtert ist, erreicht.

I. Spaltungsprodukte der Algarobillagerbstoffe.

2 kg der grobgepulverten Früchte wurden mit Wasser einige Male ausgekocht, der Rückstand abgepreſst, die vereinigten wässerigen Auszüge auf ca. 8 l eingeengt, dann mit 400 g englischer Schwefelsäure versetzt, und hierauf die Mischung auf freiem Feuer 6 Stunden lang, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit erfolgte eine reichliche Abscheidung von dunkelbraunen, körnigen Massen; letztere trennte ich von der Flüssigkeit durch Kolieren und stellte sie vorläufig zu späterer Verarbeitung zurück.

Das hierbei erzielte braune Filtrat schüttelte ich dagegen mit Äther bis zur Erschöpfung aus und destillierte von den vereinigten Auszügen den Äther im Wasserbade ab. Es hinterblieb hierbei eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche, krystallinische Masse von stark saurer Reaktion, deren wässerige Lösung, selbst nach längerem Stehen, keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Dieselbe mufste daher in anderer Weise einer Reinigung unterworfen werden. Aus der von der

Ausschüttelung mit Äther zurückbleibenden braunen, immer noch stark gerbsäurehaltigen Flüssigkeit konnten durch weiteres Kochen und nachfolgendes Ausschütteln mit Äther nur noch Spuren jener krystallinischen Substanz erhalten werden, dagegen wurde eine weitere Abscheidung der bereits erwähnten unlöslichen braunen Massen beobachtet.

a) Gallussäure.

Die beim Ausschütteln des obigen Reaktionsproduktes in den Äther übergegangene, braun gefärbte Säure, deren Gesamtmenge aus 2 kg der Früchte, entsprechend 1000 g wasserlöslichen Rohgerbstoffs, nicht mehr als 90 g betrug, zeigte sich mit vielem Farbstoff und unzersetztem Gerbstoff verunreinigt. Die Reinigung derselben gelang mir nach vielen vergeblichen Versuchen in folgender Weise: Die wässerige Lösung dieses Spaltungsproduktes digerierte ich zunächst mit gut ausgewaschenem, vorher durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen und anderen löslichen Bestandteilen völlig befreitem Ton, filtrierte nach einigem Stehen von dem viel Farbstoff zurückhaltenden Ton ab und führte in dem Filtrate eine fraktionierte Fällung mittelst Bleiacetat aus. Der erste kleine Anteil der Fällung war stark gelb gefärbt und enthielt viel gerbsaures Blei. Dieser wurde abfiltriert, im Filtrate dann die Fällung mit Bleiacetat zu Ende geführt, der hierbei erzielte Niederschlag gut ausgewaschen, in Wasser suspendiert und endlich mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das vom Schwefelwasserstoff durch Eindampfen befreite Filtrat mufste nochmals mit Äther ausgeschüttelt werden, um nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein Produkt zu ergeben, welches durch direktes Umkrystallisieren weiter gereinigt werden konnte.

Unter Zuhilfenahme von Tierkohle konnte jetzt durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser eine in völlig weifsen, seidenglänzenden Nadeln anschiefsende Säure erhalten werden, die in dieser Gestalt alle Reaktionen der Gallussäure zeigte.

Aus den Mutterlaugen, welche bei der Reinigung dieser Säure resultierten, krystallisierten bei längerem Stehen farblose, durchsichtige, kurze Säulen in geringer Menge aus, die sich nach Reaktion, Schmelzpunkt und Verhalten als Oxalsäure herausstellten. Letztere Säure konnte wohl kaum durch eine tiefer greifende Zersetzung aus dem Gerbstoff entstanden sein, vielmehr mufste dieselbe in den Algarobillafrüchten fertig gebildet vorhanden und infolgedessen direkt in den Äther übergegangen sein, eine Annahme, die durch die Beobachtung

Hartwich's,[1] welcher bei der mikroskopischen Untersuchung der Algarobillafrüchte Oxalatkrystalle nachwies, bestätigt wird.

Das nach obigen Angaben gewonnene reine Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs reduzierte Gold- und Silbersalze, gab mit frisch bereiteter Eisenoxydulsalzlösung keine, mit oxydhaltiger Eisenoxydulsalzlösung hingegen eine blauschwarze Färbung und in konzentrierter Lösung eine blauschwarze Fällung. Mit Pikrinsäure und wenig Ammoniak trat eine bald verschwindende Rotfärbung, mit Cyankaliumlösung ebenfalls eine Rotfärbung ein.

Wurde eine Probe der fraglichen Säure mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erhitzt und die Lösung dann auf ein Uhrglas gegossen, so krystallisierten in dem Maße, als die Schwefelsäure aus der Atmosphäre Wasser aufnahm, braune, glänzende Nadeln aus, die sich durch die indigblaue Färbung, welche sie beim Zusammenbringen mit Barytwasser annahmen, als Rufigallussäure charakterisieren ließen. Die Krystallwasserbestimmung von der fraglichen Säure — durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht ausgeführt — ergab folgende Zahlen:

I. 0,1622 g Substanz verloren 0,0154 g H_2O.
II. 0,6628 g Substanz verloren 0,0630 g H_2O.

Gefunden H_2O:		Berechnet für
I.	II.	$C_7H_6O_5 + H_2O$:
9,49	9,55	9,58 Proz.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten von der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Säure:

I. 0,3326 g Substanz = 0,6018 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.
II. 0,3986 g Substanz = 0,7234 g CO_2 und 0,1252 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_6O_5$:
C	49,34	49,49	49,41 Proz.
H	3,52	3,49	3,52 „

Trotz der anscheinenden chemischen Reinheit, des normalen Krystallwassergehaltes und der übereinstimmenden Elementaranalysen war doch bei der aus Algarobilla dargestellten Gallussäure noch ein abweichendes Verhalten in Bezug auf die Löslichkeit gegenüber der gewöhnlichen Gallussäure zu konstatieren. Die aus der Algarobilla isolierte Säure zeigte die auch bei der aus Galläpfeln dargestellten Gallussäure be-

[1] Archiv d. Pharm. 1880, 281.

obachtete Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, in noch weit gröfserem Mafse als letztere, wie folgende, unter genau denselben Verhältnissen, nämlich bei 15° und gleichmäfsigem Umrühren, ausgeführten vergleichenden Löslichkeitsbestimmungen beweisen.

Die Bestimmung ausgeführt:	Löslichkeitsverhältnis für Wasser und wasserfreie Säure aus: Algarobilla	Galläpfeln
nach 24 Stunden	1 : 67,9	1 : 121,8
nach 2 Tagen	1 : 86,6	—
nach 3 Tagen	1 : 109,3	1 : 129
nach 6 Tagen	1 : 128,0	1 : 129

Die zu diesen Bestimmungen angewendeten Säuren beiderlei Ursprungs glichen sich in ihrem Äufseren vollständig: sie bildeten beide feine, seidenglänzende Nadeln. Ob die gelegentlich beobachtete Prismenform der Gallussäure die behauptete leichtere Löslichkeit besitzt, habe ich nicht feststellen können.

Nach diesen Beobachtungen schien es angezeigt zu sein, zu weiterer Identifizierung des aus Algarobilla erhaltenen Spaltungsproduktes mit Gallussäure noch die Überführung desselben in Pyrogallol und in den Äthylester zu realisieren.

Pyrogallol.

Die Sublimation der fraglichen Gallussäure nahm ich in einem weiten, in ein Schwefelsäurebad von 210 bis 215° eintauchenden, oben mit einem Kork verschlossenen Glascylinder vor, in welchen ich bis dicht auf die Oberfläche der zur Sublimation bestimmten Substanz einen langsamen Strom trockenen Kohlensäuregases leitete; ein anderes in den Kork eingesetztes Glasrohr gestattete der Kohlensäure freien Abzug.

Infolge des auf diese Weise verhinderten Luftzutritts kondensierten sich die nach oben getriebenen Dämpfe an den kälteren Stellen des Cylinders in Gestalt von baumartig verzweigten, rein weifsen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 131° lag.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten:

0,2274 Substanz = 0,4753 g CO_2 und 0,0991 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3(OH)_3$:
C 57,05	57,14 Proz.
H 4,84	4,76 „

Das aus der fraglichen Gallussäure gewonnene Sublimat zeigte auch alle übrigen Reaktionen des Pyrogallols.

Gallussäure-Äthyläther.

Dieser, zuerst von Grimaux[1] und später von Zwenger und Ernst[2] dargestellte, schön krystallisierende Ester der Gallussäure wurde auch von der aus Algarobilla dargestellten Säure nach der von Schiff[3] verbesserten Methode, wie folgt, erhalten: In eine Lösung aus 5 g der fraglichen Säure in 25 g absolutem Alkohol leitete ich einen langsamen Strom trockenen Salzsäuregases bis zur Sättigung ein, dampfte hierauf die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade bis zur dünnen Sirupkonsistenz ein, setzte dann kalkfreies Baryumkarbonat im Überschufs hinzu und brachte die Masse zur Trockne. Der gut getrocknete und zerriebene Rückstand wurde hierauf mit absolutem Äther ausgezogen, der Äther abgedunstet und der krystallinische Rückstand aus Wasser, unter Zusatz von wenig Tierkohle, umkrystallisiert. Die Krystallisation des Esters wird ganz wesentlich erleichtert, wenn man, wie Zwenger und Ernst angeben, den Ätherrückstand zuvor bei allmählich gesteigerter Temperatur kurze Zeit bis gegen 150° erhitzt.

Die schön glasglänzenden, durchsichtigen, farblosen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 148°; Ernst und Zwenger fanden ihn bei 150° liegend, während Grimaux ihn bei 158° und Etti bei 141° liegend beobachtet haben. Die Analyse dieses Äthers ergab folgende Daten:

0,5042 des Esters verloren bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0926 Wasser.

Gefunden	Berechnet für
aq.:	$C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + 2^1/_2$ aq.:
18,3 Proz.	18,5 Proz.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten von der bei 100° getrockneten Verbindung 0,2001 Substanz = 0,4022 CO_2 und 0,0898 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5$:
C	54,81 Proz.	54,54 Proz.
H	4,98 „	5,05 „

In Bezug auf seine Reaktionen verhielt sich der aus dem Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs dargestellte Ester völlig analog dem bisher bekannten Gallussäure-Äthyläther.

Nach den vorstehenden Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs die durch Einwirkung von Schwefel-

[1] J.-B. f. Ch., 1864, 404.
[2] Annalen 159, 27.
[3] Annalen 163, 216.

säure auf Algarobillagerbstoff gebildete Säure mit der Gallussäure identisch ist.

Es war nur noch der Beweis zu führen, dafs die erhaltene Gallussäure thatsächlich ein Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs, und nicht etwa in den Früchten bereits präexistierend vorhanden ist; zu diesem Zwecke wurde folgender Versuch angestellt:

200 g der grob gepulverten Algarobillafrüchte wurden im Verdrängungsapparat einige Tage mit reinem Äther extrahiert, von den filtrierten Auszügen der Äther abgezogen und der Destillationsrückstand mit heifsem Wasser aufgenommen.

Nach dem Abkühlen und ruhigem Stehen schieden sich hierdurch zunächst Fett und Harze in einer zusammenhängenden Masse ab. Die hiervon getrennte wässerige klare Flüssigkeit engte ich ein, säuerte sie alsdann mit Schwefelsäure an und schüttelte sie wiederholt mit Äther aus. Dieser Äther hinterliefs beim Abdestillieren nur ganz geringe Mengen (etwa 1 g) gelber nadelförmiger Krystalle, die alle Reaktionen der Gallussäure zeigten, von deren weiterer Reinigung und Untersuchung daher Abstand genommen werden konnte.

Aus diesem Versuche geht somit hervor, dafs auch in den Algarobillafrüchten in der That eine sehr kleine Menge von Gallussäure fertig gebildet vorhanden ist.

Da jedoch diese geringe Menge in keinem Verhältnis steht zu der nach obigen Angaben isolierten Quantität Gallussäure, so ist anzunehmen, dafs letztere erst im wesentlichen als Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs aufgetreten ist.

b) Ellagsäure.

War somit die Art des krystallinischen Spaltungsproduktes des Algarobillagerbstoffs aufser Zweifel gesetzt, so galt es nun auch, die Natur der beim Kochen mit Schwefelsäure in grofser Menge erhaltenen braunen, körnigen, in Wasser unlöslichen Massen festzustellen. Das Äufsere derselben liefs Rufigallussäure oder Ellagsäure in stark verunreinigter Form vermuten. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform war die Substanz nicht, oder doch nicht wesentlich löslich, hingegen leicht, und zwar mit rotbrauner Farbe, in Ätzalkalien.

In der mit verdünnter Natronlauge hergestellten Lösung verursachte Salzsäure einen reichlichen hellbraunen Niederschlag, Kohlensäure da-

gegen citronengelbe Fällung von anscheinend ellagsaurem Natron. Dafs in dem fraglichen Produkte thatsächlich Ellagsäure vorlag, wurde durch Reindarstellung und Elementaranalyse in folgender Weise festgestellt:

Ein Teil des fast 1 kg betragenden braunen Spaltungsproduktes wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, in die filtrierte Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, der gelbe Niederschlag gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen, hierauf nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst und wiederum mit Kohlensäure gefällt. Das nach dem Auswaschen resultierende Natronsalz gab beim Lösen in sehr verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure oder Schwefelsäure einen hell ledergelben Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen zwischen Fliefspapier getrocknet wurde.

Das auf diese Weise gewonnene, fast weifse, nur wenig ins Lederfarbene spielende, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehende Pulver war sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in Alkalien, und zwar mit intensiv gelber Farbe, die bei Alkaliüberschufs an der Luft in Blutrot überging. Eine geringe Menge der fraglichen Substanz, in Salpetersäure gelöst, gab auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure eine blutrote Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser sich besonders charakteristisch rosafarben zeigte. Die wässerige sowie alkoholische Lösung der fraglichen Säure gab mit Eisenchlorid eine dunkelblauviolette Färbung.

Die vorstehenden Reaktionen kennzeichnen jenes zweite Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs als Ellagsäure.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden gewogene Mengen der längere Zeit an trockener Luft aufbewahrten Ellagsäure von verschiedenen Darstellungen bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Es verloren bei 100°:

I. 0,4610 Substanz = 0,0570 Wasser.
II. 0,6585 „ = 0,0793 „
III. 0,3444 „ = 0,0394 „
IV. 0,3735 „ = 0,0453 „

Gefunden H_2O:

I.	II.	III.	IV.
12,36	12,04	11,44	12,13

Im Mittel: 11,99 Proz. aq.

Berechnet für $C_{14}H_6O_8 + 2$ aq: 10,65 Proz.

Die so getrocknete Säure verlor auch bei 120° und mehr nichts mehr an Gewicht, und führte die Elementaranalyse zu folgenden Zahlen:

I. 0,3155 g Substanz lieferten 0,6470 g CO_2 und 0,0587 H_2O,
II. 0,3026 g „ „ 0,6175 g CO_2 „ 0,0616 H_2O,
III. 0,3282 g „ „ 0,6674 g CO_2 „ 0,0658 H_2O,
IV. 0,3130 g „ „ 0,6372 g CO_2 „ 0,0628 H_2O.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C	55,90	55,65	55,46	55,52
H	2,06	2,26	2,22	2,23

Im Mittel:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8$:
C 55,63	55,60 Proz.
H 2,19	1,99 „

Die hier gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{14}H_6O_8$. H. Schiff[1] glaubte auf Grund seiner Arbeiten für die Formel $C_{14}H_8O_9$ eintreten zu müssen; diese verlangt jedoch nur 52,5 Proz. Kohlenstoff, hingegen 2,5 Proz. Wasserstoff. Nach Schiff sollte ferner die lufttrockene Ellagsäure der Formel $C_{14}H_8O_9 + H_2O$ bei 100° nur das Krystallwasser verlieren und erst bei 180 bis 200°, unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser, in ein Ellagsäureanhydrid der Formel $C_{14}H_6O_8$ übergehen.

Die von mir erhaltenen Resultate sind jedoch mit dieser Ansicht nicht vereinbar, vielmehr mufs ich für die bei 100° getrocknete Ellagsäure die Formel $C_{14}H_6O_8$ als feststehend annehmen.

Auch die oben angegebenen Krystallwasserbestimmungen unterstützen diese Ansicht insofern, als sie für die Formel $C_{14}H_8O_9 + H_2O$ viel zu hoch ausgefallen sein würden, da letztere Formel nur 5,3 Proz. Krystallwasser verlangt. Die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ verlangt dagegen 10,6 Proz. Wasser. Es wurden allerdings im Mittel beinahe 12 Proz., also ein Plus von 1,4 Proz. gefunden, dies wird aber durch den Umstand erklärlich, dafs lufttrockene Ellagsäure, wie bekannt, leicht aus der Luft hygroskopisches Wasser aufnimmt, ohne dadurch seine trockene Beschaffenheit einzubüfsen.

Behufs Sicherstellung der Formel der Ellagsäure schien es mir nach obigen Beobachtungen wünschenswert zu sein, auch eine Säure anderer Herkunft zur Analyse zu verwenden. Eine solche wurde aus Gallussäureäthyläther in der von Zwenger und Ernst[2] angegebenen Weise erhalten.

[1] Annalen 170, 75 ff.
[2] Annalen 159, 27 ff.

Reinen, aus Galläpfeln stammenden Gallussäureäthyläther löste ich zu diesem Zwecke in Wasser, versetzte diese Lösung mit etwas Natriumkarbonat und erwärmte einige Zeit im Wasserbade. Es schied sich hierbei die Ellagsäure in reinem Zustande als fahlgelbes Pulver ab, welches, mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet, direkt zur Untersuchung verwendet werden konnte.

0,2052 g dieser Säure verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0222 g Wasser.

Gefunden aq:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8 + 2$ aq:
10,8	10,6 Proz.

Bei der im Sauerstoffstrome vorgenommenen Elementaranalyse gab die bei 100° getrocknete Säure folgende Werte:

0,1836 g Substanz lieferten 0,3735 g CO_2 und 0,0379 H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_6O_8$:
C	55,48	55,60 Proz.
H	2,29	1,99 „

Hiermit war ein weiterer Beweis geliefert, dafs der Ellagsäure im lufttrockenen Zustande die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, nach dem Trocknen bei 100° dagegen $C_{14}H_6O_8$ zukommt.

c) Zucker.

Unter Berücksichtigung der bisher erlangten Resultate lag die Frage nahe, ob der in den Früchten der Algorabilla enthaltene Gerbstoff, analog dem Tannin der Galläpfel, als ein Glukosid anzusprechen sei oder nicht. Diese Frage würde zu bejahen sein, wenn es gelang in einem Gerbstoffauszuge, der die Anwesenheit freien, das heifst nicht mit Gerbsäure verbundenen Zuckers ausschlofs, die Gegenwart von Zucker nachzuweisen, und zwar in Mengen, welche genügten, um die Existenz eines Glukosids wahrscheinlich zu machen.

Zur Entscheidung dieser Frage verwendete ich einen Algarobillaauszug, welcher mit alkoholhaltigem Äther gewonnen war. 100 g des grob gepulverten Materials wurden zu diesem Behuf im Verdrängungsapparat mit einer Mischung aus 1 Teil absoluten Alkohols und 4 Teilen Äther so lange extrahiert, als noch wesentliche Mengen des Gerbstoffs in Lösung gingen. Die vereinigten, filtrierten ätherischen Auszüge wurden alsdann im Scheidetrichter mit einem Drittel ihres Volums Wasser ausgeschüttelt. Die untere, wässerige der beiden Schichten nahm hierbei die Hauptmenge des Gerbstoffs auf, während die obere

Atherschicht harzige und färbende Verunreinigungen neben wenig des Gerbstoffs zurückbehielt.

Auch hierbei beobachtete ich jedoch die Abscheidung einer ledergelben, körnig-pulverigen Substanz, welche zum Teil an den Wandungen des Scheidetrichters haftete, zum Teil sich am Grunde desselben ansammelte. Gesammelt und ausgewaschen erwies sich diese Substanz durch ihre Eigenschaften als Ellagsäure.

Die von der Ätherschicht getrennte alkoholisch-wässerige Lösung welche etwa 32 g trockenen Rohgerbstoffs enthielt, wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure bis zu 2 Proz. Säuregehalt versetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde im Kochen erhalten. Die abgekühlte, durch Filtration von ausgeschiedener Ellagsäure befreite Flüssigkeit versetzte ich hierauf so lange mit Bleiessig, als noch eine Fällung entstand, filtrierte von dem hierdurch erzeugten Niederschlage ab, wusch letzteren sorgfältig aus, entbleite die vereinigten Filtrate mittels Schwefelwasserstoff, um schliefslich das farblose Filtrat einzudampfen. Es hinterblieb hierbei wenig mehr als 1 g eines bräunlich-gelb gefärbten, schwach karamelartig riechenden Sirups, welcher auf Fehling'sche Lösung stark reduzierend wirkte und in ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel hervorrief.

Zur Charakterisierung des etwa vorhandenen Zuckers wurde das Verhalten dieses Sirups gegen Phenylhydrazin untersucht. Zu diesem Zwecke wurde, nach der von E. Fischer[1] angegebenen Methode zur Darstellung der Osazone, der dickflüssige Abdampfrückstand mit der doppelten Menge salzsauren Phenylhydracins, der dreifachen Menge essigsauren Natriums und etwa der zwanzigfachen Menge Wassers im Dampfbade erhitzt. Es entstand hierdurch nach 10 Minuten bereits eine Trübung, und nach einer halben Stunde hatten sich gelbe Flocken einer Hydrazinverbindung abgeschieden, die nach einiger Zeit gesammelt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurden. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol konnten jedoch bei der geringen Menge des vorliegenden Hydrazids nur schlecht ausgebildete Kryställchen erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 193° lag.

Ich schritt deshalb zur Verarbeitung weiterer 500 g des Rohmaterials, dabei in der angegebenen Weise verfahrend. Hierbei erhielt ich zwar eine entsprechend gröfsere Menge jenes gelblichen Sirups,

[1] Ber. d. d. chem. Ges., 17, 579 f.

jedoch wider Erwarten keine Spur jener bereits beobachteten Phenylhydrazinverbindung.

Der hier ebenfalls sich bemerkbar machende Karamelgeruch des Sirups liefs mich vermuten, dafs die eventuell vorhandene Zuckerart durch zu lange Einwirkung der Schwefelsäure zersetzt worden sei. Es wurde deshalb bei einem neuen Versuche die mit Schwefelsäure versetzte Gerbstofflösung nur eine halbe Stunde im Dampfbade erhitzt, jedoch ohne hierdurch ein anderes Resultat zu erzielen. Bei einem weiteren Versuche wurde daher darauf Bedacht genommen, die bei den Fällungen frei werdende Essigsäure vor dem Eindampfen zu entfernen, eine Mafsnahme, die in der That zu dem gewünschten Ziele führte. Der hierbei eingeschlagene Weg war folgender:

Der mittels alkoholhaltigen Äthers, wie oben beschrieben, erhaltene Gerbstoff wurde in der zwanzigfachen Menge, 2 Proz. Schwefelsäure enthaltenden Wassers gelöst, eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt und die noch warme Flüssigkeit ohne weiteres mit Bleiessig im Überschufs ausgefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Abkühlen und Absetzen abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat sowie die damit vereinigten Waschwässer neutralisierte ich hierauf mit Natriumkarbonat und filtrierte vom ausgeschiedenen Bleikarbonat ab. Die durch Eindampfen konzentrierte, fast farblose Flüssigkeit reduzierte alkalische Kupferlösung, gab mit ammoniakalischer Silberlösung schöne Spiegel und drehte, im mit Tierkohle völlig entfärbten Zustande, die Polarisationsebene nach rechts.

Auch die Reaktion auf Kohlehydrate nach Molisch mittelst α-Naphtol konnte erhalten werden.

Mit dieser Flüssigkeit gelang es nunmehr auch in der bereits beschriebenen Weise ausreichende Mengen eines Osazons zu erhalten, und zwar betrug das Gewicht des aus 100 g des Gerbstoffs erhaltenen Azons fast 2 g.

Hierbei beobachtete ich, dafs das durch Abstumpfen der freien Essigsäure entstandene Natriumacetat die Abscheidung des Osazons insofern begünstigte, als sich dasselbe nicht flockig, sondern direkt in deutlichen feinen Nadeln ausschied. Der entstandene Körper wurde hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann seidenglänzende, gelbe, weiche Nadeln, deren Schmelzpunkt, entsprechend dem des von E. Fischer dargestellten Glukosazons, konstant bei 204 bis 205° lag, bei welcher Temperatur lebhafte Gasentwickelung eintrat.

Entsprechend dem von Fischer erwähnten Verhalten des Phenylglukosazons war es auch hier nötig, den Schmelzversuch möglichst schnell einzuleiten, da sonst niedrigere und zudem schwankende Zahlen gefunden wurden.

Die lufttrockenen Krystalle zeigten, bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust, und ergab die mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführte Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1852 g Substanz gaben 0,4116 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{10}O_4(N_2.HC_6H_5)_2$:
C	60,12	60,33 Proz.
H	6,25	6,14 „

Die Bestimmung des Stickstoffs wurde nach Kjeldahl ausgeführt, und lieferten:

0,2762 Substanz = 0,04228 N.

Gefunden N:	Berechnet für $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$:
15,31 Proz.	15,6 Proz.

Nach diesen Resultaten konnte kein Zweifel mehr obwalten, dafs der erhaltene Körper thatsächlich Phenylglukosazon war, dafs also in dem Gerbstoff der Algarobilla Zucker, und zwar Traubenzucker, in chemisch gebundener, d. h. glykosidischer Form, vorhanden sein mufste.

Wie E. Fischer festgestellt hat, beträgt die Ausbeute an Glukosazon, trotz des Eintritts zweier Phenylhydrazinreste, meist nicht mehr als die angewendete Menge des Zuckers. In Berücksichtigung dieses Umstandes glaube ich die in dem Algarobillagerbstoff enthaltene glukosidische Zuckermenge zu rund 2 Proz. annehmen zu sollen.

Dieses Resultat konnte an sich nicht zu der Annahme führen, dafs der in den Früchten enthaltene Gerbstoff in toto ein Glukosid sei, wohl aber gestattet dasselbe, in Verbindung mit den übrigen bereits erlangten Resultaten, andere Schlüsse zu ziehen, die ich im folgenden Teile dieser Arbeit näher begründen werde.

II. Reindarstellung des Algarobillagerbstoffs.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergaben sich für den vorliegenden Gerbstoff Eigenschaften, wie sie teils der Gerbsäure der Galläpfel, teils derjenigen der Dividivi und Myrobalanen nach Löwe

zukommen. Nach der einen Seite die beobachtete Spaltung in Gallussäure und Zucker, nach der anderen die Bildung von Ellagsäure.

Die Methoden der Reinigung der Gerbstoffe haben, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, durch Löwe[1] eine wesentliche Vervollkommnung erfahren. Aufser der Anwendung der fraktionierten Fällung mit Bleiacetat, hatte Löwe hierzu die Verwendung von Chlornatrium in Verbindung mit Essigäther, die Dialyse, sowie die Reinigung mittels Äther vorgeschlagen und diese Reinigungsmethoden auch bereits bei den Gerbstoffen der Galläpfel, der Dividivi[2], der Myrobalanen[3] und der Knoppern[4] zur Anwendung gebracht. Da jedoch keine dieser Methoden sich bis jetzt allgemeine Anerkennung verschaffen konnte, so war in dem vorliegenden Falle darauf Bedacht zu nehmen, verschiedene Wege zur Reinigung des Gerbstoffs einzuschlagen, um aus der Übereinstimmung der dabei erzielten analytischen Ergebnisse dann eine gröfsere Beweiskraft für dieselben herzuleiten. Zu diesem Zwecke habe ich für die Reindarstellung des Algarobillagerbstoffs zwei der obigen Methoden, sowie eine dritte, bisher noch nicht beschriebene, zur Anwendung gebracht.

a) Fraktionierte Fällung mit Bleiessig.

Da bei der Extrahierung des Gerbstoffs der Algarobillafrüchte mit alkoholhaltigem Äther und nachfolgendem Ausschütteln mit Wasser, wie oben erwähnt, bereits eine Abscheidung von Ellagsäure beobachtet wurde, so verwendete ich bei den weiteren Versuchen, zur Vermeidung dieses Übelstandes, zum Ausziehen der Algarobillafrüchte nur verdünnten Alkohol. Die grobgepulverten Früchte wurden zu diesem Zweck mit Alkohol von 50 Proz. extrahiert und die filtrierten Auszüge sodann auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dicken Sirups eingedampft. Der klare, braun gefärbte Sirup rief, in eine gröfsere Menge Wassers eingetragen, eine reichliche Abscheidung von Fett und Harz hervor, Substanzen, die bei einiger Ruhe sich jedoch leicht in Form einer festen, zähen Masse absetzten. In der vom Harz etc. abfiltrierten klaren wässerigen Lösung wurde nun mittels Bleiessig in der Weise eine Fällung vorgenommen, dafs die ersten und letzten Anteile derselben,

[1] Fresenius, Zeitschr. Bd. 11, p. 365 ff.
[2] Ebendaselbst Bd. 14, p. 35 f.
[3] Ebendaselbst Bd. 14, p. 44.
[4] Ebendaselbst Bd. 14, p. 46.

welche die geringen Mengen präexistierender Oxalsäure, resp. Gallussäure enthalten mufsten, verworfen wurden. Die mittlere, die Hauptmenge des Gerbstoffs enthaltende Fällung hingegen wurde gut mit Wasser ausgewaschen.

Aus dem Filtrate jener Bleiniederschläge konnte ich in der bereits beschriebenen Weise Zucker als Glukosazon isolieren, so dafs zu erwarten war, dafs der schliefslich resultierende Gerbstoff frei von Zucker sein werde, eine Annahme, die sich in der Folge auch bestätigte.

Den gut ausgewaschenen, in Wasser suspendierten Bleiniederschlag zersetzte ich hierauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrierte die Gerbstofflösung vom Schwefelblei ab, entfernte den Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure, letztere wiederum durch gelindes Erwärmen und schüttelte hierauf, um etwa noch vorhandene Spuren von Gallussäure zu entfernen, die Flüssigkeit mit Äther wiederholt aus. Um ein möglichst farbstofffreies Präparat zu erhalten, wurde mit der auf diese Weise gewonnenen Gerbstofflösung die Fällung mit Bleiessig und die darauf folgende Zersetzung des durch Auswaschen von Essigsäure völlig befreiten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff noch einmal wiederholt, ebenso auch die schliefsliche Behandlung der von neuem gewonnenen Gerbstofflösung mit Kohlensäure und Äther.

Bei dem Versuch, die hierdurch erzielte reine Gerbstofflösung durch Eindampfen im Wasserbade zu konzentrieren, trat jedoch bald Zersetzung unter Abscheidung von Ellagsäure ein. Da es aber notwendig war, zur Analyse nur ein Präparat zu verwenden, welches ohne jede vorgängige Abscheidung von Ellagsäure in analysierbare trockene Form gebracht worden war, so mufste somit das direkte Eindampfen vermieden werden. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen, bei welchen sich selbst das Eindampfen im Kohlensäurestrom, mit und ohne Anwendung eines Vakuums, als erfolglos erwies, erzielte ich ein unzersetztes Produkt in der Weise, dafs ich die Gerbstofflösung auf Glasplatten strich und dieselbe bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur unter Überleiten eines langsamen Kohlensäurestromes zur Trockne brachte.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen resultierten ausreichende Mengen Gerbstoffs in Form hellgelber, leicht abspringender Blättchen, die zerrieben ein citronengelbes, luftbeständiges Pulver darstellten, welches bei allmählich gesteigerter Temperatur sogar bei 100° ohne

jede Zersetzung bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden konnte. Letzteres ging schon daraus hervor, dafs das hierdurch gewonnene Produkt auch dann noch sich in Wasser vollkommen klar auflöste. Dieses bei 100° getrocknete Präparat zog jedoch leicht wieder Feuchtigkeit an, ohne hierdurch sein trockenes Ansehen zu verlieren.

Der auf diese Weise gewonnene Gerbstoff zeigte in seinen Reaktionen grofse Ähnlichkeit mit der Gallusgerbsäure: er gab mit oxydfreien Eisensalzen keine Färbung, mit oxydhaltigen Eisensalzen dagegen je nach der Konzentration der Lösungen eine tief blauschwarze Färbung oder Fällung. In gröfserer Verdünnung trat auf Zusatz des letzteren Reagenzes eine rein blaue Färbung auf, ohne jeden Stich ins Violette. Der gewonnene Gerbstoff fällte ferner Alkaloide, Leim- und Eiweifslösung und reduzierte alkalische Kupferlösung.

Beim Erhitzen in wässeriger Lösung sowohl, als auch mit verdünnter Schwefelsäure zeigte der Algarobillagerbstoff hingegen ein durchaus abweichendes Verhalten von der Gallusgerbsäure, indem er in beiden Fällen reichliche Mengen von Ellagsäure abschied. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, auch bei lange fortgesetzter Behandlung, konnte bei mehreren Versuchen, neben reichlichen Mengen von Ellagsäure, jedoch nie mehr als 8 bis 9 Proz. rohe krystallisierte Gallussäure erhalten werden; Zucker, resp. zuckerartige Substanz, war in dem erhaltenen Präparate nicht mehr nachzuweisen.

Der nach obigen Angaben gewonnene Gerbstoff erwies sich als nicht völlig flüchtig; er hinterliefs zwischen 0,4 und 0,8 Proz. Asche, im Mittel von mehreren Bestimmungen 0,5 Proz.

Nach Abzug dieser Asche gaben von dem im Wägeröhrchen bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Gerbstoffe bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome:

I. 0,2796 g Substanz = 0,5044 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.
II. 0,3224 g „ = 0,5902 g CO_2 „ 0,1026 g H_2O.
III. 0,2444 g „ = 0,4458 g CO_2 „ 0,0828 g H_2O.
IV. 0,2766 g „ = 0,5078 g CO_2 „ 0,0868 g H_2O.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	49,20	49,92	49,75	50,05	49,73 Proz.
H	3,76	3,53	3,76	3,48	3,63 „

Die zur Verbrennung verwendeten Substanzen rührten von verschiedenen Darstellungen her.

b) Reinigung des Algarobillagerbstoffs mittels Natriumchlorid und Essigäther.

Die vorstehend beschriebene Methode hatte, wie erwähnt, kein völlig aschefreies Produkt ergeben. Da sich der Verbrennungsrückstand als bleihaltig erwies, mufste ich daher zu anderen Reinigungsmethoden meine Zuflucht nehmen. Ich versuchte zunächst das von Löwe[1] für Gallusgerbsäure vorgeschlagene Reinigungsverfahren mittels Kochsalz und Essigäther.

20 g des bereits mit Blei gereinigten Gerbstoffs wurden zu diesem Behufe in ca. 100 ccm Wasser gelöst, und diese Lösung mit reinem Chlornatrium kalt gesättigt. Die hierbei entstehende flockige Fällung wurde abfiltriert, mit konzentrierter Kochsalzlösung ausgewaschen, dann von neuem in Wasser gelöst, und nochmals mit Kochsalz gefällt. Die nunmehr erhaltene flockige Abscheidung löste ich in wenig Wasser, versetzte diese Lösung mit einem gleichen Volumen konzentrierter Kochsalzlösung und schüttelte das Gemisch mit reinem, völlig säurefreiem Essigäther aus. Von der abgehobenen Essigätherlösung versuchte ich den Äther bei möglichst niedriger Temperatur abzudestillieren, erhielt jedoch trotz aller Vorsicht im Rückstande eine Abscheidung von Ellagsäure, die das Präparat zur Analyse unbrauchbar machte. Zwar gelang es durch Zusatz von einer geringen Menge Wasser zu der Essigätherlösung des Gerbstoffs diese Zersetzung beim Abdestillieren zu umgehen, jedoch war die Ausbeute an Reingerbstoff eine so geringe, dafs ich diese Methode zur Darstellung ausreichender Mengen desselben nicht verwenden konnte, obschon sie Sicherheit für die Reinheit, insbesondere für die Abwesenheit von Gallussäure und Asche in dem damit erzielten Produkte bot.

Der nach obigem Verfahren gewonnene, bei 50° im Kohlensäurestrome auf Glasplatten zur Trockne gebrachte Gerbstoff bildete citronengelbe Blättchen, im zerriebenen Zustande ein hellgelbes Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht sich noch in Wasser klar löslich zeigte, von Asche völlig frei war und bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome folgende Zahlen gab:

0,2718 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten 0,4948 CO_2 und 0,0900 H_2O.

Gefunden:

C 49,98 Proz. H 3,67 Proz.

[1] Fresenius Zeitschr., B. 11, p. 365 ff.

c) Reinigung des Algarobillagerbstoffs durch Fällen mit Äther.

Die Aufgabe, einen von anorganischen Bestandteilen und von Gallussäure durchaus freien und dabei möglichst wenig gefärbten Gerbstoff darzustellen, der noch keine Zersetzung unter Abscheidung von Ellagsäure erlitten hatte, wurde nach der im folgenden beschriebenen neuen Methode in zufriedenstellender Weise gelöst.

Der nach Methode a) mit Blei gereinigte, im Kohlensäurestrome bei 50° zur Trockne gebrachte Gerbstoff wurde zu diesem Zwecke in möglichst wenig Alkohol von 96 Proz. gelöst, und zwar waren zur Lösung von 10 g 18 bis 20 ccm Alkohol erforderlich, um eine sirupdicke, klare Lösung zu erhalten. Zu dieser Lösung fügte ich alsdann tropfenweise Äther in einer Menge von 3 bis 4 ccm, bis eine deutliche Fällung zu bemerken war. Mit dieser Fällung waren die Spuren von anorganischen Verunreinigungen völlig niedergerissen, und konnten dieselben daher durch Abfiltrieren mittels Saugpumpe entfernt werden.

Zu der klaren, sirupartigen, braungelben Lösung fügte ich nun auf einmal das 20- bis 30fache Volum Äther, schüttelte die Mischung schnell durch und brachte den in fast weifsen, groben Flocken ausfallenden Gerbstoff rasch auf ein Filter. Nach kurzem Auswaschen mit Äther wurde der Niederschlag entweder direkt auf flache Schalen gebracht und bei 50° getrocknet, oder aber in wenig Wasser gelöst, filtriert und dann die auf Glasplatten gestrichene Lösung unter den erwähnten Vorsichtsmafsregeln zur Trockne gebracht.

Es empfiehlt sich, bei dem Abfiltrieren des Äthers sowohl, als beim Auswaschen möglichst schnell zu operieren, namentlich den Trichter gut zu bedecken, da anderenfalls die gebildeten weifsen Flocken durch Wasseranziehung zusammensintern und infolgedessen schliefslich an den Filterwänden festkleben.

Im getrockneten und zerriebenen Zustande stellte der so erhaltene Gerbstoff ein blafs citronengelbes, luftbeständiges Pulver dar, welches bei 100° ohne Zersetzung bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden konnte und daher auch dann noch in Wasser, ohne Zurücklassung von Ellagsäure, vollkommen klar löslich war.

Die von diesem sich ebenfalls gänzlich aschefrei erweisenden Präparate im Sauerstoffstrome vorgenommene Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,1746 g Substanz lieferten 0,3190 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
II. 0,3590 g „ „ 0,6506 g CO_2 „ 0,1206 g H_2O.
III. 0,2353 g „ „ 0,4312 g CO_2 „ 0,0763 g H_2O.
IV. 0,3122 g „ „ 0,5718 g CO_2 „ 0,0966 g H_2O.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	49,82	49,42	49,97	49,94	49,78 Proz.
H	3,33	3,73	3,60	3,43	3,69 „

Auch dieses Präparat lieferte beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit Leichtigkeit Ellagsäure und gab beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Ellagsäure noch Gallussäure in der bereits wiederholt beobachteten Menge.

Die Analysen des nach den im vorstehenden beschriebenen Methoden dargestellten Algarobillagerbstoffs hatten zu genügend übereinstimmenden Zahlen geführt: Das Mittel aus allen Bestimmungen beträgt für Kohlenstoff 49,83 Proz. und für Wasserstoff 3,66 Proz. Ein Vergleich dieser Zahlen mit denen, welche für andere Gerbstoffe durch die Elementaranalyse bisher festgestellt waren, konnte mir sichere Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Formel vorläufig nicht geben. Es war jedoch der sichere Schluſs daraus zu ziehen, daſs der vorliegende Gerbstoff, trotz des Auftretens von Gallussäure und Zucker bei der Behandlung mit Schwefelsäure, als Gallusgerbsäure nicht anzusprechen war, eine Thatsache, die auch das sonstige Verhalten des untersuchten Gerbstoffs vermuten lieſs. Durch eine Reihe von Untersuchungen ist für den zuckerfreien Gerbstoff der Galläpfel eine prozentische Zusammensetzung von 52,2 Proz. für Kohlenstoff und 3,1 Proz. für Wasserstoff ermittelt worden, während die von dem Algarobillagerbstoff ausgeführten Verbrennungen Zahlen ergeben hatten, die sich in engen Grenzen um das Mittel von 49,8 Proz. C und 3,6 Proz. H bewegten.

Dagegen zeigte der untersuchte Gerbstoff einige Übereinstimmung, insbesondere in Bezug auf die Verbrennungswerte, mit der von Löwe beschriebenen Ellaggengerbsäure.

Löwe hat sowohl aus den Dividivischoten[1], als auch aus den Myrobalanen[2] einen Gerbstoff dargestellt, dem er die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ zuerteilt, und welchem er, im Hinblick auf die Eigenschaft desselben, sich beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Ellagsäure und Wasser zu spalten, den Namen Ellaggengerbsäure beigelegt hat. Die Untersuchung

[1] Fresenius, Zeitschr. Bd. 14, p. 35 f.
[2] Ebenda, Bd. 14, p. 44.

dieses Gerbstoffs aus den Myrobalanen bildet den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit.

Die von Löwe für diese Ellaggengerbsäure aufgestellte Formel verlangt 49,7 Proz. Kohlenstoff und 2,95 Proz. Wasserstoff. Die von mir für den Algarobillagerbstoff erhaltenen Zahlen nähern sich somit diesen Werten, umsomehr als das für Wasserstoff gefundene Plus vielleicht durch die beobachtete Hygroskopität der bei 100° getrockneten Gerbsäure erklärt werden könnte.

Was jedoch die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ für den vorliegenden Körper unwahrscheinlich machte, war der Umstand, dafs derselbe bei der Behandlung mit Schwefelsäure neben Ellagsäure stets noch Gallussäure in konstanter Menge lieferte, eine Eigenschaft, für welche obige Formel keine bündige Erklärung zuliefs. Löwe hat zwar seine Ellaggengerbsäure als ein Oxydationsprodukt der Gallussäure resp. Gallusgerbsäure aufgefafst, jedoch unterlassen, diese Ansicht irgendwie experimentell zu unterstützen.

Die gesamten Resultate meiner bisherigen Untersuchungen wiesen darauf hin, in dem vorliegenden Gerbstoff einen komplizierter zusammengesetzten Körper zu suchen, und zwar entweder ein Gemisch, oder eine Verbindung eines Ellagsäurehydrates oder Ellagsäure liefernden Gerbstoffs mit Digallussäure resp. Digallussäureglukosid. Es konnte gegen eine solche Annahme auch nicht der Einwurf gemacht werden, dafs die bei der Zersetzung des Gerbstoffs entstandene Ellagsäure erst aus intermediär gebildeter Gallussäure entstanden sei, da auch die Bildung von Gallussäure die ursprüngliche Anwesenheit von Digallussäure voraussetzt, wofür die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen jedoch keinen Anhalt boten. Für das Vorhandensein eines Gemisches zweier Gerbsäuren, oder vielleicht einer leicht zersetzbaren Verbindung derselben, sprach insbesondere noch folgender Umstand:

Betrachtet man die Mengenverhältnisse von Gallussäure und Zucker, wie dieselben bei mehreren Operationen übereinstimmend gefunden wurden, so findet man, dafs den 8 Proz. Gallussäure 2 Proz. Zucker gegenüberstehen, beide Verbindungen sich also verhalten wie 4 : 1. Strecker und andere haben aber wiederholt für den glukosidischen Galläpfelgerbstoff einen Zuckergehalt von 20 bis 22 Proz. nachgewiesen, so dafs hieraus schon mit einiger Wahrscheinlichkeit zu schliefsen sein dürfte, dafs die eine der beiden Komponenten des Algarobillagerbstoffs nichts anderes als Digallussäureglukosid ist, während in der anderen eine zuckerfreie

Gerbsäure, die zur Ellagsäure in naher Beziehung steht, zu vermuten ist.

Um für diese Annahme Beweise zu gewinnen, mufste der Versuch gemacht werden, den reinen Algarobillagerbstoff derart zu zerlegen, dafs einesteils ein Gerbstoff resultierte, welcher bei der Zersetzung nur Ellagsäure lieferte, anderenteils ein solcher, der bei der Behandlung mit Säuren nur Gallussäure gab. Eine Bildung von Zucker war bei dem gereinigten Gerbstoff nicht mehr zu erwarten. Weiter mufste darauf Bedacht genommen werden, das Mengenverhältnis dieser beiden Gerbsäuren noch genauer zu ermitteln, um hierdurch die Frage entscheiden zu können, ob eine Verbindung oder nur ein Gemisch derselben vorlag.

Trennung der Gerbsäuren der Algarobilla.

Behufs Trennung der beiden Gerbsäuren versuchte ich zunächst aus dem Algarobillagerbstoff die Digallussäure in reiner Form zu isolieren. Es wurden zu diesem Zwecke 5 g des reinen Algarobillagerbstoffs in Wasser gelöst und diese Lösung, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, längere Zeit im Dampfbade erhitzt. Es bildete sich hierbei alsbald ein Bodensatz von Ellagsäure, der mit der Zeit an Menge zunahm. Dieselbe wurde abfiltriert, das Erhitzen hierauf fortgesetzt und das Abfiltrieren der abermals ausgeschiedenen Ellagsäure öfters wiederholt. Jedoch selbst nach 12tägigem Erhitzen konnte die Zerlegung des Algarobillagerbstoffs nicht als beendet angesehen werden, da sich immer noch geringe Mengen von Ellagsäure bildeten. Ich dampfte deshalb die Lösung zur Trockne ein, zerrieb den Rückstand und setzte ihn längere Zeit einer Temperatur von 120° aus. Beim Auflösen in Wasser hinterblieb auch jetzt noch eine kleine Menge unlöslicher Ellagsäure.

Da auch die öftere Wiederholung dieser Operation nicht zu dem gewünschten Ziele führte, wurde der Versuch unterbrochen, die ausgeschiedene Ellagsäure gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht derselben betrug aus 5 g des Gerbstoffs nicht mehr als 0,97 g. Der zurückgebliebene, dunkelbraun gefärbte Gerbstoff stellte, nachdem er durch Überführung in das Bleisalz, sowie Fällung mit Äther aus konzentrierter alkoholischer Lösung in analysierbare Form gebracht worden war, ein dunkelgelb gefärbtes Pulver dar, das sich in allen seinen Eigenschaften dem ursprünglichen Gerbstoffe ähnlich zeigte.

insbesondere nach wie vor neben Gallussäure auch Ellagsäure bei der Zersetzung mit Schwefelsäure lieferte.

Von dem bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Gerbstoffe gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome:

0,2790 g Substanz = 0,4988 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

Gefunden:

C	49,1 Proz.
H	3,49 „

Es war somit bei obigem Versuche nicht gelungen, den Ellagsäure liefernden Gerbstoff durch Überführung in Ellagsäure vollständig zu zersetzen, da anderenfalls eine wesentliche Erhöhung des Kohlenstoffgehalts für den Restgerbstoff hätte eintreten müssen.

Nach diesem negativen Erfolge blieb nur noch die Möglichkeit übrig, in umgekehrter Richtung die völlige Eliminierung des Gallusgerbstoffs durch Überführung in Gallussäure zu versuchen und letztere dann durch die bekannten Reinigungsmethoden zu entfernen.

Diese Umwandlung des Gallusgerbstoffs wurde in der gewöhnlichen Weise mittels verdünnter Schwefelsäure realisiert. Wenn auch hierbei ein grofser Teil des die Ellagsäure liefernden Gerbstoffs durch gleichzeitige Zersetzung verloren ging, so blieben doch, wie oben bei der Darstellung der Gallussäure bereits konstatiert wurde, noch immerhin reichliche Mengen eines Gerbstoffs zurück, der bei weiterer Behandlung mit Schwefelsäure keine Gallussäure mehr, sondern nur noch Ellagsäure gab.

Die Ausführung dieses Versuchs geschah in folgender Weise: 150 g des in oben beschriebener Weise mit Bleiacetat gereinigten Algarobillagerbstoffs wurden in 3 l Wasser gelöst, diese Flüssigkeit bis zu einem Gehalte von 3 Proz. mit Schwefelsäure versetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 8 Stunden lang im Kochen erhalten. Nach dem Abkühlen und Absetzen der ausgeschiedenen Ellagsäure filtrierte ich und schüttelte, zur Entfernung der gebildeten Gallussäure, wiederholt mit Äther aus, bis letzterer nach dem Abdestillieren einen Rückstand hinterliefs, in welchem die charakteristischen Nadeln der Gallussäure nicht mehr zu erkennen waren.

Durch nochmaliges zweistündiges Kochen der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit konnte, auch nach weiterem Zusatz von Schwefelsäure, Gallussäure beim Ausschütteln mit Äther nicht mehr erhalten werden.

Zur Entfernung der Schwefelsäure fügte ich nunmehr zu der erwärmten Flüssigkeit Barytwasser hinzu, wobei ich gegen das Ende

hin vorsichtig verfuhr, um einen Überschufs davon zu vermeiden. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben der über dem Baryumsulfat stehenden braunen Gerbstofflösung zeigten bei der Prüfung mit Baryumchlorid und Salzsäure leicht das Ende der Reaktion an. Die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Baryum abfiltrierte braune Gerbstofflösung fällte ich alsdann mit Bleiacetat, filtrierte das ausgeschiedene Bleisalz ab, wusch dieses gut aus, zerlegte es mit Schwefelwasserstoff und brachte die Lösung des freigewordenen Gerbstoffs in der schon früher beschriebenen Weise zur Trockne. Es resultierten auf diese Weise 17 g eines, in zerriebenem Zustande hellgelben, luftbeständigen Gerbstoffs, welcher nach der oben angegebenen Methode durch Fällen mit Äther aus konzentrierter alkoholischer Lösung weiter gereinigt wurde.

Die nach letzterem Verfahren erhaltene Gerbsäure bildete ein hellgelbes, in Wasser leicht und klar lösliches Pulver, welches sich gegen Metalle, Eiweifs, Leim und Alkaloide ganz wie der ursprüngliche Gerbstoff verhielt, beim Erhitzen in wässeriger Lösung auf 100°, sowie auch in trockener Form auf 120°, leicht Ellagsäure abschied, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Ellagsäure, jedoch, zum Unterschiede von dem ursprünglichen Gerbstoff, keine Gallussäure mehr lieferte.

Die Isolierung des die Ellagsäure liefernden Gerbstoffs war somit als gelungen zu betrachten. Die bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Gerbsäure erwies sich als in Wasser vollkommen klar löslich und lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

I. 0,3412 g Substanz gaben 0,6162 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.
II. 0,2738 g „ „ 0,4970 g CO_2 „ 0,0868 g H_2O.
III. 0,2402 g „ „ 0,4387 g CO_2 „ 0,0683 g H_2O.
IV. 0,2360 g „ „ 0,4290 g CO_2 „ 0,0684 g H_2O.
V. 0,2802 g „ „ 0,5090 g CO_2 „ 0,0861 g H_2O.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	49,22	49,48	49,81	49,58	49,54 Proz.
H	3,26	3,52	3,15	3,22	3,41 „

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}$:
C 49,52	49,70 Proz.
H 3,32	2,95 „

Die gefundenen Zahlen stimmten befriedigend mit obiger Formel überein.

Die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ läfst ferner auch leicht die Beziehung dieser Gerbsäure zur Ellagsäure erkennen, da sie sich von letzterer nur durch ein Plus von zwei Molekülen Wasser unterscheidet. Es ist dies dieselbe Formel, welche Löwe der von ihm aus Dividivi und Myrobalanen dargestellten Ellaggengerbsäure[1] zuerteilte. Löwe hat diese Formel aus analytischen Daten hergeleitet, welche er, wie ich im zweiten Teil dieser Arbeit nachweisen werde, mit einem Gerbstoff erhielt, der bei der Behandlung mit Säuren neben Ellagsäure noch Gallussäure in konstanter Menge lieferte.

Ich glaube deshalb für diesen vorliegenden, aus Algarobilla und später auch aus Myrobalanen, isolierten Gerbstoff den Namen Ellaggengerbsäure mit gröfserem Rechte in Anspruch nehmen zu dürfen, als dies Löwe für eine nicht ganz einheitliche Verbindung gethan hat.

Dafs die vorliegende Gerbsäure neben Ellagsäure nur noch Wasser abspaltete, fand ich indirekt dadurch bestätigt, dafs die durch Erhitzen der wässerigen Lösung teilweis zersetzte und von der gebildeten Ellagsäure abfiltrierte Gerbsäure, nach dem Eintrocknen, bei der Verbrennung noch ähnliche prozentische Zusammensetzung zeigte als vordem.

Es lieferten 0,2752 g Substanz 0,5028 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

Gefunden:

C 49,8 Proz.

H 3,2 „

Nach diesen Resultaten mufs ich als erwiesen ansehen, dafs in den Algarobillafrüchten zwei Gerbstoffe nebeneinander existieren, von denen der eine, welcher in einer Menge von 8 bis 10 Proz. vorhanden ist, nichts anderes als das Glykosid der Gallusgerbsäure, während der andere, in weitaus gröfserer Menge sich vorfindende, eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ ist, für welche ich den Namen Ellaggengerbsäure acceptiere.

Nach diesen Resultaten dürfte es ferner angezeigt erscheinen, auch andere Gerbstoffe, insbesondere die des Thees, der Granatwurzel und des Sumachs, nach dieser Richtung hin zu untersuchen, da die in der Litteratur vorhandenen Angaben darauf hindeuten, dafs man es auch hier nicht nur mit einem, sondern mit Gemischen verschiedener Gerbstoffe zu thun hat.

[1] Fresenius Zeitschr. B. 14, p. 35 f.

Acetylderivat der Ellaggengerbsäure.

Von der Darstellung der Bleisalze der Ellaggengerbsäure wurde Abstand genommen, da die Zusammensetzung der Bleiverbindungen der Gerbsäuren im allgemeinen, je nach Konzentration und Temperatur der Fällungsflüssigkeiten, eine sehr verschiedene zu sein pflegt.

Hingegen haben sich die Acetylverbindungen anderer Gerbsäuren, soweit solche dargestellt wurden, als sehr konstant in ihrer Zusammensetzung erwiesen. Es stand zu erwarten, dafs dieses Derivat auch hier geeignetes Material an die Hand geben würde, um weiteren Aufschlufs über die Zusammensetzung und Konstitution der vorliegenden Gerbsäure zu erhalten.

Behufs Darstellung der Acetylellaggengerbsäure verfuhr ich in ähnlicher Weise, in welcher Schiff die Acetylierung der Gallusgerbsäure[1] gelungen war. 5 g der reinen Ellaggengerbsäure wurden zu diesem Zwecke mit etwas Eisessig durchfeuchtet, mit Acetanhydrid im Überschufs übergossen und darauf in einer Druckflasche 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in sehr verdünnter Eisenchloridlösung keine Phenolreaktion mehr hervorrief.

Die braungefärbte klare Flüssigkeit gab, in viel kaltes Wasser eingegossen, eine reichliche, fast weifse Fällung, die nach dem Absetzen und Abfiltrieren mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurde. Das Absetzen kann durch Zufügen einer geringen Menge Natriumacetats sehr gefördert werden.

Die getrocknete Acetylverbindung stellte ein leichtes, grauweifses, vollkommen aschefreies, luftbeständiges Pulver dar, welches in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Essigäther, Aceton hingegen leicht löslich war. Ein Umkrystallisieren aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln zeigte sich nicht als ausführbar, da dabei stets Acetylabspaltung beobachtet wurde, dagegen konnte die Verbindung bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Die frisch bereitete verdünnt alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid keine Reaktion, dagegen wurde dieselbe durch Bleiacetat gefällt.

Das bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Acetylderivat wurde im Sauerstoffstrome verbrannt und dabei folgende Werte erhalten:

I. 0,2361 g Substanz gaben 0,4598 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
II. 0,2306 g „ „ 0,4456 g CO_2 „ 0,0850 g H_2O.
III. 0,1232 g „ „ 0,2363 g CO_2 „ 0,0433 g H_2O.

[1] Annalen, B. 170, p. 64f.

	Gefunden:			Im Mittel:
	I.	II.	III.	
C	52,41	52,70	52,30	52,47 Proz.
H	4,00	4,09	3,90	3,99 „

Berechnet für $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:

C 52,55 Proz.

H 3,64 „

Acetylbestimmung in der acetylierten Ellaggengerbsäure.

Die Bestimmung der Acetylgruppen in den Gerbsäurederivaten ist bisher mittels Magnesia oder Bleihydroxyd ausgeführt worden, doch geben diese Methoden infolge der Bildung löslicher basisch essigsaurer Salze erfahrungsgemäfs wenig befriedigende Resultate. Es wurde deshalb eine andere, im nachstehenden beschriebene Methode in Anwendung gebracht, welche bessere Erfolge erwarten liefs.

Die abgewogene Menge, ca. 0,3 bis 0,4 g der bei 100° getrockneten Acetylverbindung, wurde zu diesem Zwecke in einem Kolben mit etwas Wasser übergossen, 1 bis 2 g reines, aus Metall hergestelltes Natriumhydrat zugefügt und die Mischung darauf kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Nach völligem Erkalten wurde mit einem grofsen Überschufs (20 bis 25 ccm) konzentrierter, etwa 80proz. Phosphorsäure vorsichtig unterschichtet und mit Vermeidung des Schüttelns ein doppelt durchbohrter Stopfen aufgesetzt, durch dessen eine Öffnung vermittelst eines bis auf den Boden des Kolbens reichenden Rohres Wasserdampf getrieben werden konnte, während die andere Öffnung durch ein Stutzer'sches Kugelrohr mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stand. In die Vorlage wurde etwas Wasser gegeben, so dafs das Ende des Kühlrohres eintauchte, und hierauf die Destillation der Essigsäure durch Einleiten von Wasserdampf und schliefslich durch direktes Erhitzen des Kolbens in starkem Dampfstrome durchgeführt.

Der grofse Überschufs von Phosphorsäure erwies sich als vorteilhaft, um auch die letzten Spuren von Essigsäure übertreiben zu können. Zur Bestimmung des Endpunktes der Destillation sind nur empfindliche Indikatoren zu verwenden; am sichersten ist es, die Vorlage schliefslich zu wechseln und den Nachlauf für sich mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Phenolphthaleïn zu prüfen. Das Destillat ist ebenfalls mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Phenolphthaleïn zu titrieren.

Durch verschiedene Kontrollversuche überzeugte ich mich, dafs bei Destillation von reiner Gerbsäure mit Phosphorsäure in der vorstehend

angegebenen Weise keine Spur einer flüchtigen Säure übergeht, welche die Titerresultate beeinflussen könnte.

Bei den nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen verbrauchten von der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Acetylellaggengerbsäure:

I. 0,3637 g Substanz = 32,7 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.
II. 0,3118 g „ = 27,9 ccm „
III. 0,2969 g „ = 26,2 ccm „

Gefunden C_2H_3O:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:
38,6	38,4	37,9	39,23 Proz.

In das Molekül der Ellaggengerbsäure waren also 5 Acetylgruppen eingetreten, und ist somit die vorliegende Verbindung als Pentacetylellaggengerbsäure zu bezeichnen.

Konstitution der Ellaggengerbsäure.

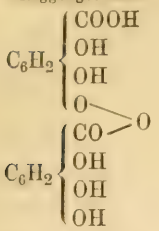
Die bereits erörterten Eigenschaften der Ellaggengerbsäure, insbesondere die Reaktion derselben mit Eisenoxydsalzen, sowie die leichte Umwandlung derselben in Ellagsäure lassen mit Sicherheit den Schlufs ziehen, dafs das Molekül dieser Gerbsäure in seinem inneren Aufbau Ähnlichkeit mit dem der Digallussäure hat, die Ellaggengerbsäure daher, ebenso wie die Gallusgerbsäure, vom Benzol abzuleiten ist. Da nun auf Grund der von Zwenger und Ernst[1] beobachteten Bildung von Ellagsäure aus dem Äthylester der Gallussäure die Existenz zweier Benzolkerne in der Ellagsäure anzunehmen ist, so mufs dies auch bei der sich hiervon nur durch ein Plus von 2 Molekülen Wasser unterscheidenden Ellaggengerbsäure der Fall sein, umsomehr, als letztere mit grofser Leichtigkeit durch Wasserabspaltung in erstere übergeht.

Die Reaktion mit Eisenoxydsalzen liefs bereits vermuten, dafs in dem Molekül der Ellaggengerbsäure Phenolhydroxyle vorhanden sind, eine Vermutung, die, wie oben berichtet, sich durch die Darstellung eines 5fach acetylierten Derivates bestätigte.

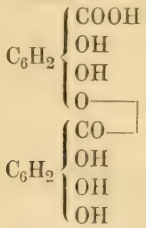
Letztere Beobachtung führt zu der nachstehenden Konstitutionsformel, welche sich an die der Digallussäure anlehnt, sich jedoch in einem wesentlichen Punkte von letzterer unterscheidet und hierdurch zugleich eine Erklärung giebt für das verschiedene Verhalten beider Gerbsäuren bei der Behandlung mit Mineralsäuren.

[1] Annalen 159, 27 ff.

Ellaggengerbsäure:

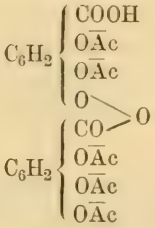


Digallussäure:



Mit vorstehender Formel stehen die für die Ellaggengerbsäure beobachteten Eigenschaften in völligem Einklang. In dem Pentacetylderivat dieser Säure sind die 5 Phenolhydroxyle sämtlich durch den Essigsäurerest vertreten, und hierdurch einesteils eine Erklärung für das Fehlen der Phenolreaktion bei dieser Acetylverbindung, andererseits aber auch für den sauren Charakter derselben gegeben.

Die Formel der Pentacetylellaggengerbsäure wäre somit folgendermafsen zu schreiben:



Die obige Formel der Ellaggengerbsäure giebt durch die festere Bindung der beiden Benzolkerne durch ein Sauerstoffatom auch eine Erklärung dafür, dafs das Molekül der Ellaggengerbsäure nicht analog dem der Digallussäure unter Wasseraufnahme in 2 Moleküle Gallussäure zerfällt, sondern unter Wasserabspaltung in 1 Molekül Ellagsäure übergeführt wird:

$$C_{14}H_{10}O_{10} = C_{14}H_6O_8 + 2H_2O.$$

Zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls der Ellaggengerbsäure vor sich geht, erschien mir das Studium der Ellagsäure selbst wünschenswert zu sein.

In der schon mehrfach zitierten Arbeit über die Konstitution der Gallusgerbsäure[1] hat Schiff auch die Frage der Struktur der Ellagsäure zu lösen versucht. Es gelang Schiff, die Darstellung eines

[1] Annalen 170, 43 ff.

Acetylderivates der Ellagsäure, dessen Analyse zur Formel eines Tetraacetylellagsäureanhydrids führte. Da jedoch der Formel $C_{14}H_6O_8$ nur zwei Hydroxyle zukommen, so schien es mir angezeigt, die Acetylierung der Ellagsäure zu wiederholen.

Zu diesem Zwecke wurde reine Ellagsäure mit einem Überschufs von Acetanhydrid 2 bis 3 Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Trotz der Unlöslichkeit der Ellagsäure in dem Essigsäureanhydrid gab sich eine Einwirkung des letzteren schon äufserlich dadurch zu erkennen, dafs das in viel Wasser eingetragene Reaktionsprodukt nicht mehr die körnig-pulverige Struktur der Ellagsäure, sondern eine flockige Beschaffenheit zeigte.

Die durch Wasser erhaltene Fällung konnte, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, bei 100° ohne Zersetzung bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden. Die neue Verbindung gab keine Phenolreaktion mehr; sie lieferte bei der Analyse folgende Daten:

I. 0,3082 g Substanz gaben 0,6301 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.
II. 0,2622 g „ „ 0,5368 g CO_2 „ 0,0784 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für die Formel	
	I.	II.	$C_{14}H_2(C_2H_3O)_4O_8$ resp.	$C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$:
C	55,75	55,82	56,17	55,93 Proz.
H	3,23	3,32	2,97	3,38 „

Die nach der im vorstehenden beschriebenen Methode von der Acetylellagsäure ausgeführte Acetylbestimmung gab folgende Resultate:

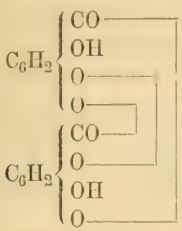
I. 0,3449 g Substanz verbrauchten 29,1 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.
II. 0,3023 g „ „ 25,1 ccm „
III. 0,3750 g „ „ 31,3 ccm „

Gefunden C_2H_3O:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{14}H_2(C_2H_3O)_4O_8$:
36,2	35,7	35,8	36,6 Proz.

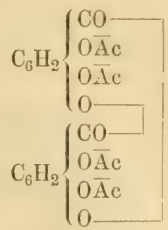
Berechnet für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$ = 36,4 Proz.

Dieser Versuch hatte somit, im Einklang mit den bezüglichen Angaben von Schiff, zu einem vierfach acetylierten Derivate der Ellagsäure, und zwar unter Zugrundelegung der Formel $C_{14}H_6O_8$ geführt. Es würde die Bildung einer Tetraacetylverbindung der Ellagsäure leichter zu erklären sein, wenn man die hydratische Formel derselben, $C_{14}H_8O_9$, zu Grunde legen könnte, doch stehen die von mir, übereinstimmend mit Schiff, gefundenen Zahlen mit der Formel $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_9$ nicht im Einklang, da letztere bei 35,2 Proz. Acetylgehalt und 3,27 Proz. Wasserstoff nur 54,1 Proz. Kohlenstoff verlangen würde.

Schiff giebt eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung damit, dafs sich in der nachstehenden, von ihm für die Ellagsäure acceptierten Formel, die beiden unter sich gebundenen Sauerstoffatome lösen, um zwei Acetyle aufzunehmen:



Ellagsäureanhydrid



Tetraacetylellagsäureanhydrid

Das hierzu notwendige Freiwerden von Sauerstoff glaubt Schiff durch die Bildung von Huminsubstanzen erklären zu dürfen, welche er in dem Filtrate des durch Wasser ausgefällten Acetylderivates beobachtete. Bei meinen Versuchen konnte jedoch die Bildung derartiger Substanzen nicht beobachtet werden.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dafs das Molekül der Ellagsäure bei der Acetylierung eine völlige Umwandlung erleidet, stellte ich, um nach dieser Richtung Aufklärung zu erlangen, folgenden Versuch an:

Das Acetylderivat der Ellagsäure wurde mit Magnesia im Überschufs in Wasser fein zerteilt und einige Zeit gekocht. Bereits in der Kälte nimmt die Mischung eine citronengelbe Farbe an, wie dieselbe das Magnesiasalz der Ellagsäure zeigt. Wurde die Mischung dann nach kurzem Kochen mit Salzsäure übersättigt, so schied sich ein der gewöhnlichen Ellagsäure völlig gleichendes, fahlgelbes Pulver ab, dessen Identität mit Ellagsäure durch die Reaktionen und durch die Analyse festgestellt wurde.

Von dieser aus der Acetylverbindung regenerierten, durch Auswaschen gereinigten Säure verloren bei 100° getrocknet:

0,2079 g Substanz = 0,0215 g Wasser.

Gefunden aq.:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8 + 2$ aq.:
10,34 Proz.	10,6 Proz.

Bei der Verbrennung lieferten:

0,1856 g Substanz = 0,3761 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.

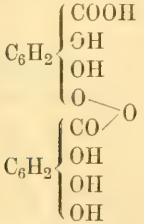
	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8$:
C	55,26	55,60 Proz.
H	2,52	1,99 Proz.

Es war somit aus dem Acetylderivat unveränderte Ellagsäure wiedergewonnen worden.

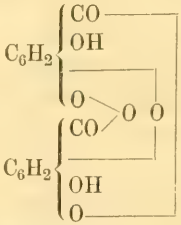
Nimmt man an, dafs der Acetylierung der Ellagsäure die Aufnahme von Wasser, unter Aufhebung der doppelten Bindung durch Sauerstoff, vorausgeht, so müfste man bei der Zersetzung dieser Tetraacetylverbindung mittels Magnesia zu einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Säure gelangen.

Obschon obige Verbrennungswerte sich auch auf die Formel $C_{14}H_8O_8$ deuten lassen, welche 55,2 Proz. Kohlenstoff und 2,5 Proz. Wasserstoff verlangt, so kann ich doch die vorliegende Säure nur als gewöhnliche Ellagsäure ansprechen.

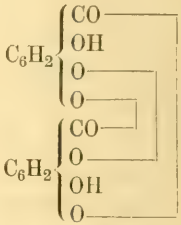
Zieht man die obige Formel der Ellaggengerbsäure in Betracht, so würde sich für die daraus durch Wasserabspaltung entstehende Ellagsäure ungezwungen folgender, von der Schiff'schen Formel etwas abweichender Ausdruck ergeben:



Ellaggengerbsäure.



Ellagsäureanhydrid.



Ellagsäureanhydrid nach Schiff.

Diese Formel würde jedoch, ebensowenig wie die von Schiff, eine einfache Erklärung der Bildung eines Tetraacetylderivates ermöglichen; wenigstens wenn man absieht von dem an sich nicht sehr wahrscheinlichen direkten Ersatze zweier am Benzolkern sitzenden Wasserstoffatome durch Acetyl.

Die endgültige Feststellung der Konstitution der Ellagsäure und der Tetraacetylellagsäure mufs daher einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Immerhin dürfte hierbei die Thatsache, dafs die bei 100° getrocknete Ellagsäure nach der Formel $C_{14}H_6O_8$, und nicht, wie Schiff annimmt, $C_{14}H_8O_9$, zusammengesetzt ist, sowie der glatte Übergang der Ellaggengerbsäure in Ellagsäure in spezielle Erwägung zu ziehen sein.

B. Myrobalanen.

Der Gerbstoff der auch in der Technik verwendeten Myrobalanen ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Während Stenhouse denselben als in seinen Eigenschaften der Gallusgerbsäure ähnlich bezeichnet, haben andere, dieser Ansicht widersprechend, ihn als identisch mit dem Gerbstoff der Dividivifrüchte angesprochen.

Günther[1] hat aus den Myrobalanen ein krystallinisches Spaltungsprodukt erhalten, welches er nach seinen analytischen Resultaten als eine Hydrogallussäure ansprach und daher aus dem Auftreten dieses Spaltungsproduktes einen Schlufs auf die Ähnlichkeit des Myrobolanengerbstoffs mit der Gallusgerbsäure zog. Die von Günther ausgeführten Elementaranalysen lieferten für den Gerbstoff der Myrobalanen allerdings Zahlen, welche der prozentischen Zusammensetzung der Digallussäure nahekommen. Diese Analysen sind jedoch von einer bei 120° getrockneten Substanz ausgeführt, eine Temperatur, wobei der Myrobalanengerbstoff, wie ich wiederholt konstatierte, bereits eine Zersetzung, unter Bildung von Ellagsäure, erleidet.

J. Löwe hat den Gerbstoff der Myrobalanen als identisch mit dem der Dividivi, also mit dem von ihm Ellaggengerbsäure genannten Gerbstoff, angesprochen.

In der Abhandlung von Löwe[2] über die Gerbstoffe der Dividivi und Myrobalanen ist jedoch neben den analytischen Daten nur noch die Bildung gröfserer Mengen von Ellagsäure beim Erhitzen des Myrobalanengerbstoffs unter Luftabschlufs auf 110° in Betracht gezogen, dagegen ist darin nirgends einer Untersuchung auf eventuell als Spaltungsprodukt auftretende Gallussäure Erwähnung gethan. Es mufste eine Prüfung nach dieser Richtung umsomehr vermifst werden, als nach Löwe's eigener Angabe in dem alkoholischen Auszuge der Früchte Gallussäure präexistierend vorhanden ist. Es lag somit jedenfalls nahe, die Anwesenheit von Gallusgerbsäure auch in den Myrobalanen zu vermuten, von der ein kleiner Teil, sei es durch das Trocknen der Früchte, oder vielleicht durch Vorgänge innerhalb des Organismus der lebenden Pflanze, in Gallussäure umgewandelt sein konnte.

Nach den bei der Untersuchung des Gerbstoffs der Algarobilla gemachten Erfahrungen erschien es mir daher angezeigt zu sein, auch

[1] Inaug.-Diss. Dorpat 1871.

[2] Fresenius Zeitschr. B. 14, p. 35 ff.

die Gerbsäure der Myrobalanen einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Der Gang derselben war bis in die Details genau der gleiche, wie der, welcher bei den Algarobillafrüchten zur Anwendung gelangte: es kann daher im folgenden, um Wiederholung zu vermeiden, auf den ersten Teil dieser Abhandlung verwiesen werden.

I. Spaltungsprodukte der Myrobalanengerbstoffe.

In Bestätigung der Angaben Löwe's konnte zunächst in den Myrobalanen freie Gallussäure nachgewiesen werden. Es gelang durch erschöpfende Extraktion der gepulverten Früchte mit reinem Äther im Verdrängungsapparate Gallussäure in einer Menge von etwa 1 Proz. zu erhalten.

Bei der Behandlung des wässerigen Auszuges der Myrobalanen mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein ganz analoges Verhalten beobachtet, wie bei der Untersuchung der Algarobilla. Auch hier trat reichliche Abscheidung von Ellagsäure auf, die nach der Reinigung durch ihr Äufseres und durch die bekannte Reaktion mit rauchender Salpetersäure identifiziert wurde.

Aus dem zum Ausschütteln des obigen Reaktionsproduktes verwendeten Äther konnte eine erhebliche Menge — aus je 100 g Rohgerbstoff 12 resp. 14 g — einer gelb gefärbten krystallinischen Säure erhalten werden, deren Reinigung, abweichend von dem bei dem entsprechenden Spaltungsprodukte der Algarobilla notwendigen umständlichen Verfahren, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zuhilfenahme von Tierkohle, leicht gelang. Es resultierte hierbei eine in feinen, weifsen Nadeln anschiefsende Säure, die sich in allen ihren Reaktionen als Gallussäure kennzeichnete.

Bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet verloren:
0,4632 g der Säure 0,0442 g Wasser.

Gefunden H_2O:	Berechnet für $C_7H_6O_5 + H_2O$:
9,51	9,57 Proz.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten von der bei 100° getrockneten Säure:

0,3474 g Substanz = 0,6278 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_6O_5$:
C	49,28	49,41 Proz.
H	3,60	3,52 „

Das erhaltene Spaltungsprodukt ist sonach Gallussäure.

Zur Prüfung des Myrobalanengerbstoffs auf glykosidischen Zucker verfuhr ich in der beim Algarobillagerbstoff angegebenen Weise, unter Verwendung eines alkoholisch-ätherischen Gerbstoffauszuges. Es gelang mir auch hier, die charakteristischen seidenglänzenden, gelben Nadeln des Phenylglukosazons zu erhalten, deren Schmelzpunkt als bei 204 bis 205° liegend bestimmt wurde. Hierbei wurde wiederholt eine etwas reichlichere Ausbeute an Osazon als aus dem Algarobillagerbstoff erhalten, da die Menge desselben rund 3,5 Proz. betrug, was erfahrungsgemäfs einer gleichen Menge Zucker entspricht.

Es erscheint mir bemerkenswert zu sein, dafs auch hier das Mengenverhältnis von Zucker zur gebildeten Gallussäure ebenfalls annähernd gleich 1 : 4 ist, eine Thatsache, welche einesteils für die Beurteilung der Natur des Myrobalanengerbstoffs von Wichtigkeit ist, anderenteils als ein Beweis dafür angesehen werden kann, dafs das Auftreten von Zucker und von Gallussäure in einem ursächlichen Zusammenhange stehen müssen, aus welchem weiter dann die Präexistenz von Gallusgerbsäureglykosid in beiden Rohmaterialien geschlossen werden kann.

II. Reindarstellung des Myrobalanengerbstoffs.

Das Ergebnis der vorstehend berichteten Untersuchung der Spaltungsprodukte des Myrobalanengerbstoffs wies darauf hin, dafs bei diesem Gerbstoff in Bezug auf seine Zusammensetzung dieselben Verhältnisse obwalten, wie bei dem Gerbstoff der Algarobilla. Auch der Myrobalanengerbstoff schien mit Wahrscheinlichkeit nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Gerbsäuren zu sein. Es war daher angezeigt, diesen Gerbstoff in der gleichen Richtung zu untersuchen, wie den der Algarobilla.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Reindarstellung des Gesamtgerbstoffs in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, vorgenommen. Durch fraktionierte Fällung mit Bleiessig und darauf folgende Fällung des aus dem Bleisalz erhaltenen Gerbstoffs aus konzentriert alkoholischer Lösung mittels Äthers wurde ein asche- und zuckerfreier Gerbstoff in Gestalt eines gelben, luftbeständigen Pulvers von den gleichen Eigenschaften, wie der aus Algarobilla dargestellte, erhalten.

Dieser bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Gerbstoff zeigte sich noch klar in Wasser löslich, also noch unzersetzt; bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferte er folgende Werte:

I. 0,4911 g Substanz gaben 0,8968 g CO_2 und 0,1608 g H_2O.
II. 0,4062 g „ „ 0,7386 g CO_2 „ 0,1344 g H_2O.

	Gefunden: I.	II.	im Mittel:
C	49,80	49,59	49,69 Proz.
H	3,63	3,67	3,65 „

Beim Erhitzen des Gerbstoffs auf 110 bis 115°, ebenso beim Erhitzen in wässeriger Lösung im Kohlensäurestrome, unter Ausschluſs der Luft, trat Zersetzung unter Abscheidung von Ellagsäure ein. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wurde neben reichlichen Mengen von Ellagsäure noch Gallussäure in einer Quantität von etwa 14 Proz. erhalten. Auch hier blieben reichliche Mengen des Gerbstoffs unzersetzt. Zucker konnte in dem Gerbstoff nicht mehr nachgewiesen werden.

III. Trennung der Gerbsäuren der Myrobalanen.

Die Isolierung der Ellaggengerbsäure konnte auch hier in derselben Weise wie bei dem Algarobillagerbstoff durch Zersetzung des Gallusgerbstoffs durch verdünnte Schwefelsäure und schlieſsliche Entfernung der entstandenen Gallussäure erreicht werden. Es restierte hierdurch eine Gerbsäure in Form eines gelblichen, luftbeständigen, aschefreien Pulvers, welche in allen ihren Eigenschaften der aus Algarobilla dargestellten Ellaggengerbsäure glich, insbesondere bei der Behandlung mit Schwefelsäure nur Ellagsäure, und keine nachweisbaren Mengen von Gallussäure mehr lieferte. Die Elementaranalyse der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Säure ergab folgende Werte:

I. 0,2816 g Substanz lieferten 0,5118 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.
II. 0,2403 g „ „ 0,4371 g CO_2 „ 0,0725 g H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}$:
C	49,56	49,60	49,70 Proz.
H	3,43	3,35	2,95 „

Auch diese aus Myrobalanen isolierte Ellaggengerbsäure wurde in der bereits beschriebenen Weise acetyliert. Das Aussehen und die Eigenschaften des hierbei erhaltenen Acetylderivates stimmten völlig mit denen der aus Algarobilla dargestellten Pentacetylellaggengerbsäure überein.

Die nach der früher beschriebenen Methode ausgeführten Acetylbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,5230 g Substanz verbrauchten 47,0 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.
II. 0,4418 g „ „ 39,4 ccm „

Gefunden C_2H_3O:		Berechnet für
I.	II.	$C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:
38,64	38,34	39,23 Proz.

Die Verbrennung der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0,2268 g Substanz lieferten 0,4362 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
II. 0,3014 g „ „ 0,5768 g CO_2 „ 0,1030 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:
C	52,44	52,19	52,55 Proz.
H	3,82	3,79	3,64 „

Diese Daten bestätigen die Existenz einer fünffach acetylierten Ellaggengerbsäure von obiger Formel.

Die gesamten Resultate der vorgenommenen Untersuchung lassen den sicheren Schlufs ziehen, dafs der in den Myrobalanen enthaltene Gerbstoff der gleiche ist, wie derjenige der Algarobilla, also ein Gemisch zweier Körper, von welchen der eine das leicht zersetzliche Glykosid der Digallussäure, der andere hingegen Ellaggengerbsäure von der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ ist. — Das Mengenverhältnis dieser beiden Gerbstoffe ist jedoch in den Myrobalanen ein etwas anderes, als in der Algarobilla, indem die erstere Droge reichlichere Mengen von Digallussäure, bezüglich von Digallussäureglykosid enthält, als letztere.

Es ist zu vermuten, dafs ähnliche Verhältnisse auch bei dem Gerbstoff der Dividivi obwalten, jedoch mufs die Bestätigung dieser Vermutung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Der Gerbstoff der „Algarobilla" genannten Früchte von *Caesalpinia brevifolia Benth.* ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Gerbstoffe.

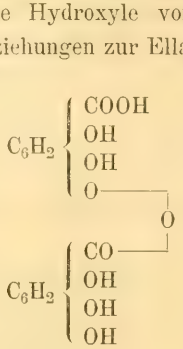
2. Der eine der beiden in der Algarobilla in einer Menge von etwa 8 bis 10 Proz. enthaltene Gerbstoff ist das Glukosid der Gallusgerbsäure und liefert bei der Hydrolyse Gallussäure und Zucker.

3. Der zweite, in weitaus gröfserer Menge in der Algarobilla enthaltene Gerbstoff ist eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser spaltet, und welcher daher

der Name Ellaggengerbsäure zukommt. Dieselbe Gerbsäure ist in unreiner Form bereits früher von Löwe aus den Myrobalanen und Dividivifrüchten dargestellt worden.

4. Der als Spaltungsprodukt des Gallusgerbsäureglukosides auftretende Zucker ist Dextrose und liefert mit Phenylhydrazin Glukosazon.

5. In dem Molekül der Ellaggengerbsäure sind fünf durch den Essigsäurerest vertretbare Hydroxyle vorhanden, und kommt ihr in Berücksichtigung der Beziehungen zur Ellagsäure folgende Konstitutionsformel zu:



6. Lufttrockene Ellagsäure verliert, bei 100° getrocknet, 10,6 Proz. Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$.

7. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Ellagsäure entspricht der Formel $C_{14}H_6O_8$; dieselbe erleidet bei höheren Temperaturen keinen weiteren Gewichtsverlust.

8. Die Ellagsäure liefert bei der Acetylierung, statt des erwarteten Diacetylderivates, ein Tetraacetylderivat, dessen Konstitution, ebenso wie diejenige der Ellagsäure selbst, weiterer Aufklärung bedarf.

9. Der Gerbstoff der Myrobalanen ist ebenfalls ein Gemisch von Gallusgerbsäureglukosid zum kleineren und Ellaggengerbsäure zum wesentlich gröfseren Teile.

10. In den Algarobillafrüchten sowie in den Myrobalanen sind geringe Mengen von Gallussäure präexistierend enthalten; die ersteren enthalten aufserdem noch geringe Mengen von Oxalsäure.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

EINBAND-DECKEN

zum

Archiv der Pharmacie

für 1890

ganz in der bisherigen Ausführung. Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von 70 Pf. in Briefmarken franko bezogen werden

von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12. Zimmerstrasse 3/4.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Lehrbuch

der

Organischen Chemie

von

Emil Erlenmeyer.

Neunte Lieferung.

(Erster Theil. III. Band. Lieferung 1.)

Herausgegeben von

Prof. Dr. O. Hecht in Würzburg.

gr. 8. geh. Ladenpreis 6 ℳ.

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [7]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert [2]

Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in **Edenkoben.**

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

Archiv für Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

---

[8] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei **ℳ 5.**
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Filtrirpapier

in Bogen und runden Filtern in verschiedenen Qualitäten werden wegen Aufgabe des Artikels **unter Herstellungspreis** abgegeben. Muster und Preise stehen auf Anfrage sub **Ar. 10** an d. Centralbureau des D. A.-V. zu Diensten. [10]

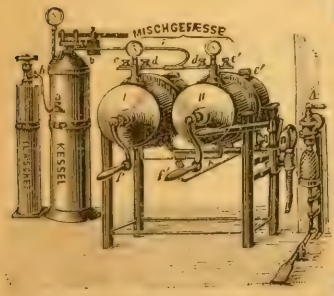
Signir-Apparat

vom Pharmaceuten **J. Pospíšil,**
Stefanau bei **Olmütz,**
unbezahlbar, zum vorschriftsmäfsigen Signieren der Standgefässe und Schubladen. Muster gratis und franko.

GUSTAV FOCK, Antiquariat,
Leipzig, Neumarkt 40, 38I und 171.
empfiehlt sein reichhaltiges Lager

chemischer Literatur,

über das ein Catalog (Verz. 33) erschienen ist, welcher gratis und franco zu Diensten steht.



E. ALISCH & Co.

Hofkupferschmiede,

BERLIN, Lindenstr. 20/21

empfiehlt

Mineralwasser-Apparate

mit Verwendung flüssiger Kohlensäure von **200—2000 Mk.** [3]

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

A. Vigener
Bieberich a. Rh.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 3.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

INHALT.

Seite

Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt:

I. Über das Pseudokodeïn, ein neues Kodeïnderivat 161
II. Neue Alkaloide aus Sabadillasamen 164
III. Rohrzucker aus der Ipecacuanhawurzel . . . 169

Robert Otto, I. Bildung von Dithionsäure aus primärem Natriumsulfit mittels Jod 171

Robert Otto, II. Die Krystallform des Methylacetanilids (sog. Exalgin) 178

Robert Otto und **Dietrich Drewes,** III. Ein Doppelsalz aus Jodmagnesium und Jodblei 179

(Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

K. Thümmel und **W. Kwasnik,** Chemische Untersuchung des fetten Öles von *Schleichera trijuga, Willd.* (Makassaröl) 182

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

G. A. Raupenstrauch, Das Lysol, seine Darstellung, Eigenschaften und Prüfung 197

Rudolf Kürsten, I. Über die Bestandteile von Rhizoma Podophylli 220

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.)

Eingegangene Beiträge.

R. Kürsten, Über Rhizoma Pannae (*Aspidium athamanticum, Kunze*).

E. Opitz, Über das Fett aus *Amanita pantherina* u. *Boletus luridus*.

E. Opitz, Über das Fett und ein ätherisches Öl der Sabadillsamen.

K. Polstorff und **K. Bülow,** Über die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe.

(Geschlossen den 20. V. 1891.)

ARCHIV DER PHARMACIE.

229. Band, 3. Heft.

Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

(Eingegangen den 6. III. 1891.)

I. Über das Pseudokodeïn, ein neues Kodeïnderivat.

In jüngster Zeit wurde von mir bei der Darstellung von Apokodeïn neben letzterem eine neue krystallisierende, starke Base aufgefunden, welche in chemischer Beziehung dem Kodeïn sehr ähnlich ist. Sie unterscheidet sich vom Apokodeïn durch ihre Krystallisationsfähigkeit. Vom Kodeïn unterscheidet sie sich:

1. durch den höheren Schmelzpunkt (ca. 179° C.);
2. durch ihre etwas geringere Lösungsfähigkeit in den Lösungsmitteln des Kodeïns;
3. durch die Krystallform der freien Base und des salzsauren Salzes;
4. ferner dadurch, dafs dieselbe mittels Ammoniak sowohl aus den kalten als auch aus den kochenden wässerigen Lösungen ihrer Salze sofort in Krystallnädelchen ausgeschieden wird.

Das Alkaloid bildet eine weifse, krystallinische Masse, welche in Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet sich das Pseudokodeïn auf Zusatz von Wasser in Nädelchen ab, welche nochmals in diesem wässerigen Alkohol gelöst, sich beim Erkalten in langen, wohl ausgebildeten, weifsen, zusammengewachsenen Nadeln abscheiden. Das Pseudokodeïn ist in Äther schwer löslich und krystallisiert daraus in glänzenden, durchsichtigen Nadeln. Der Schmelzpunkt des Pseudokodeïns liegt bei 178 bis 180° (unkorrig.). Eine alkoholische 1,91 proz. Lösung bewirkt eine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes nach links von 1,423°; daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen des Pseudokodeïns zu —91,04°. Eisenchlorid bewirkt keine Veränderung. Die aus wässerigem Alkohol um-

krystallisierte Base enthält ein Molekül Krystallwasser. 0,8727 g verloren beim Trocknen bis 108° = 0,0504 g Wasser.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,68	5,77 Proz.

Elementaranalyse der bei 108° getrockneten Base:

I. 0,1997 g gaben 0,1308 g H_2O und 0,5285 g CO_2,
II. 0,1762 g „ 0,1170 g „ „ 0,4683 g „
III. 0,2053 g „ 8,2 ccm Stickstoff bei 741 mm und 13°.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_3$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	72,24	72,17	72,48	— Proz.
H	7,02	7,22	7,37	— „
N	4,68	—	—	4,61 „

Das Pseudokodeïn bildet gut krystallisierende Salze. Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{21}NO_3$, HCl, bildet lange, weifse Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind und nach bei 217 bis 218° eintretender Sinterung sich allmählich bei höherer Temperatur zersetzen. Dasselbe enthält Krystallwasser.

I. 0,1703 g gaben 0,1064 g H_2O und 0,4023 g CO_2,
II. 0,3513 g „ 0,1500 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_3HCl$:		Gefunden: I.	II.
C	64,37	64,42	— Proz.
H	6,56	6,94	— „
HCl	10,85	—	10,86 „

Das Bromhydrat bildet feine, leichte Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 228 bis 230° schmelzen.

Das Nitrat bildet lange, weifse seidenglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser mäfsig schwer löslich sind, sich bei 183° rot färben und bei etwa 190 bis 192° sich zersetzen.

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{21}NO_3, HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert aus Wasser in feinen gelben Nädelchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und bei höherer Temperatur (über 214°) sich allmählich zersetzen. Der von 0,6 g Base in salzsaurer Lösung durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag löste sich in etwa 64 g Wasser, aus dem sich beim Erkalten 0,8 g Doppelsalz wieder abschieden.

I. 0,2049 g gaben 0,0872 g H_2O und 0,3240 g CO_2,
II. 0,1563 g „ 0,0663 g „ „ 0,2479 g „

III. 0,1897 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0369 g Pt,
IV. 0,2200 g „ „ „ „ 0,0430 g „

Berechnet für $(C_{18}H_{21}NO_3, HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	42,94	43,12	43,27	—	—	Proz.
H	4,38	4,72	4,71	—	—	„
Pt	19,35	—	—	19,45	19,54	„

Das Quecksilbersalz, $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2 3HgCl_2 + 1^1/_2H_2O$ bildet säulenförmige Krystalle, welche in kaltem Wasser mäfsig schwer löslich sind. Das Salz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, es beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt etwa zwischen 173 bis 178°. Das Salz scheint Krystallwasser zu enthalten. 0,7587 g (lufttrocken) verloren durch mehrstündiges Erwärmen bis 104° 0,0133 g Wasser.

Berechnet für $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2 + 3HgCl_2 + 1^1/_2H_2O$:		Gefunden:
$1^1/_2H_2O$	1,78	1,75 Proz.

Die Elementaranalyse deutet auf die Formel:

$$(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2 3HgCl_2.$$

0,1561 g (wasserfrei) gaben 0,0515 g H_2O und 0,1653 g CO_2.

Berechnet für $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2 3HgCl_2$:		Gefunden:
C	29,13	28,88 Proz.
H	3,00	3,68 „

Das Pikrat $C_{18}H_{21}NO_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisiert in zu Büschen vereinigten Nädelchen, welche in Wasser mäfsig schwer löslich sind und bei 209 bis 210° unter Zersetzung schmelzen.

0,1823 g gaben 16,3 ccm Stickstoff bei 751 mm Druck und 13° C.

Berechnet für $C_{18}H_{21}NO_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$:		Gefunden:
N	10,29	10,48 Proz.

Herr Professor Dr. Kobert in Dorpat hat das neue Kodeïnderivat pharmakologisch untersucht und teilt mir mit, dafs dessen Wirkung mit der des Kodeïns qualitativ zwar ähnlich, quantitativ jedoch schwächer ist. Bekanntlich treten beim Kodeïn zwei Wirkungen in Erscheinung, eine schwach narkotische Primärwirkung und eine krampfartige Sekundärwirkung. Auf kleine Dosen tritt nur die Narkose auf. Bei der neuen Base ist das narkotische Stadium an Tieren kaum oder gar nicht wahrnehmbar, selbst nicht bei Anwendung von 3 mal stärkeren Dosen. Die Krampfwirkung ist vorhanden und ähnelt ungemein den epileptischen An-

fällen, es bedarf jedoch hierzu einer mehr als 3 mal gröfseren Dosis als von Kodeïn. Eine Katze überlebte die Subkutaninjektion von 0,6 g, während sie an 0,2 g Kodeïn gestorben wäre. Die Wirkung der neuen Base ist von Professor Dr. Kobert bei Fleischfressern, Pflanzenfressern und Vögeln geprüft und überall im wesentlichen gleich gefunden worden. Nach den Tierversuchen erscheint daher eine therapeutische Verwendung des Präparates so gut wie ausgeschlossen.

II. Neue Alkaloide aus Sabadillasamen.

In meiner letzten Veröffentlichung (Katalog zur Ausstellung des X. internationalen medizinischen Kongresses) habe ich bereits erwähnt, dafs es mir gelungen ist, aus den Sabadillasamen zwei neue Basen zu isolieren, die von mir als Alkaloid I und II bezeichnet wurden. Die chemische Untersuchung dieser beiden Körper, für welche ich die Namen Sabadin und Sabadinin vorschlage, ist nunmehr zum vorläufigen Abschlufs gelangt und ergab folgendes:

a) Sabadin (Alkaloid I).

Zur Reindarstellung des Alkaloids benutzt man vorteilhaft das Nitrat. Dieses zeigt den Zersetzungsschmelzpunkt 302°, der sich durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser auf 308° erhöht. Weitere Reinigungsversuche durch Krystallisation veränderten den Schmelzpunkt nicht. Die aus dem so gereinigten Salze durch Sodalösung abgeschiedene Base wurde der wässerigen Lösung durch Äther entzogen. Das Alkaloid ist, frisch gefällt, in Äther mäfsig leicht löslich und scheidet sich bei langsamem Verdunsten desselben zum Teil in kurzen Nadeln ab, welche dem Zinksulfat ähnlich sind; es ist im krystallisierten Zustande in Wasser und in Äther schwer löslich. Die so gewonnenen Krystalle schmelzen bei 238 bis 240° unter Zersetzung, während der in Äther gelöst bleibende Anteil nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Lack zurückbleibt, der zwar krystallinisch erstarrt, aber keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzt. Gewöhnlicher Alkohol, in welchem sich das Alkaloid leicht löst, ist als bestes Krystallisationsmittel zu empfehlen; das Alkaloid scheidet sich daraus als krystallinische, porzellanartige Masse ab, die den obenerwähnten scharfen

Schmelzpunkt besitzt; eine lackartige Modifikation wurde in diesem Falle nicht beobachtet; bei sehr langsamem Verdunsten setzt sich die Base aus dem Alkohol in wohl ausgebildeten Krystallen zu Boden. Das Alkaloid ist in Ligroin schwer löslich und scheidet sich daraus in weifsen, scheinbar amorphen Flocken wieder ab; es löst sich leicht in Aceton und bleibt nach dem Verdunsten als farbloser Lack zurück. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht zunächst eine gelbliche Färbung mit grünlicher Fluorescenz; die letztere verschwindet allmählich, während die Färbung in Blutrot und weiter in Violett übergeht; konzentrierte Salpetersäure bewirkt anscheinend keine Veränderung.

Die Base wirkt auf die Nasenschleimhäute niesenerregend, wenn auch weit weniger energisch als Veratrin.

Für die beiden neuen Sabadillaalkaloide ist die Eigenschaft charakteristisch, dafs die durch Alkalien, kohlensaure Alkalien und Ammoniak in Freiheit gesetzten Basen gelöst bleiben und sich erst beim Erwärmen in Flocken abscheiden.

I. 0,1232 g gaben 0,2882 g CO_2 und 0,1076 g H_2O
II. 0,1154 g „ 0,2700 g „ „ 0,0972 g „
III. 0,1173 g „ 0,2750 g „ „ 0,1070 g „
IV. 0,1538 g „ 0,3616 g „ „ 0,1266 g „
V. 0,1175 g „ 0,2762 g „ „ 0,1003 g „
VI. 0,1317 g „ 0,3114 g „ „ 0,1135 g „

Berechnet für $C_{29}H_{51}NO_8$:

C	64,32
H	9,42

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	63,80	63,84	63,94	64,24	64,45	64,48	im Mittel 64,10 Proz.
H	9,70	9,37	10,10	9,57	9,50	9,57	„ „ 9,64 „

Das Chlorhydrat, $C_{29}H_{51}NO_8HCl + 2H_2O$, krystallisiert aus Wasser in weifsen, spitzen Nadeln, welche in Wasser verhältnissmäfsig schwer löslich sind; es schwärzt sich gegen 260° und schmilzt etwa bei 282 bis 284° unter Zersetzung. Bei 101° verliert es sein Krystallwasser.

I. 0,1497 g gaben 0,3307 g CO_2 und 0,1195 g H_2O,
II. 0,1517 g „ 0,3341 g „ „ 0,1188 g „
III. 0,3547 g verloren bei 101° 0,0232 g Wasser.

Die Substanz für die Analysen I und II war bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnet für $C_{29}H_{51}NO_8HCl$:	Gefunden: I.	II.
C 60,30	60,25	60,18 Proz.
H 9,00	9,22	8,70 „

Krystallwasser berechnet für $C_{29}H_{51}NO_8HCl + 2H_2O$:
6,28 Proz.
Gefunden:
6,56 Proz.

Das Bromhydrat besteht aus weifsen, plattenartig aufeinander gelagerten Tafeln, welche einmal gebildet, in kaltem Wasser verhältnissmäfsig schwer löslich sind; es bräunt sich bei etwa 130° und sintert bei höherer Temperatur, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Das Nitrat, $C_{29}H_{51}NO_8HNO_3$, krystallisiert aus Wasser in kleinen, feinen, weifsen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 308° unter Zersetzung schmelzen; 1 Teil löst sich in 50 Teilen siedendem Wasser bezw. in 131 Teilen Wasser von 13° C.

I. 0,1911 g gaben 0,4032 g CO_2 und — H_2O,
II. 0,2394 g „ 0,5042 g „ „ 0,1799 „
III. 0,3759 g lieferten 16,8 ccm Stickstoff bei 14° C. und 757 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{51}NO_8HNO_3$:	I.	II.	III.
C 57,61	57,54	57,44 Proz.	—
H 8,53	—	8,35 „	—
N 4,65	—	—	5,2 Proz.

Das Sulfat bildet meist weifse, scheinbar amorphe Massen, seltener wasserhelle auf einander gelagerte Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das Goldsalz, $C_{29}H_{51}NO_8HCl,AuCl_3$, scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats (gleiche Teile Wasser und Alkohol) mit Goldchlorid in feinen, gelben, wolligen, meistens zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln ab; es ist in Wasser schwer löslich und läfst sich nicht unzersetzt umkrystallisieren; es verfärbt sich bei etwa 135° und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur. Wird die salzsaure Lösung direkt mit Goldchlorid versetzt, so scheidet sich das Golddoppelsalz amorph ab; es löst sich in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser nur schwer und krystallisiert daraus erst nach längerer Zeit (3 bis 4 Tagen) in kompakten, blumenkohlartigen Gebilden.

I. 0,1055 g gaben 0,1524 g CO_2 und 0,0623 g H_2O,
II. 0,1737 g „ 0,2510 g „ „ 0,0955 g „
III. 0,2968 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0670 g Au.

Berechnet für $C_{29}H_{51}NO_8,HClAuCl_3$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	39,54	39,40	39,41 Proz.	—
H	5,91	6,56	6,10 „	—
Au	22,28	—	—	22,56 Proz.

b) Sabadinin (Alkaloid II).

Dieses Alkaloid wurde aus dem Sulfate ebenfalls durch Sodalösung abgeschieden und der wässerigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther und Chloroform entzogen; die Base ist in Äther schwer löslich und krystallisiert daraus, in zugedeckten cylindrischen Gefäfsen der Ruhe überlassen, in langen, haarförmigen Nadeln, welche in Haufen gruppiert sind und die gröfste Ähnlichkeit mit Schimmelpilzkolonieen besitzen. Das Alkaloid ist in Wasser ziemlich löslich und wird demselben am besten durch Chloroform entzogen. Wie bei Alkaloid No. I entsteht ein Niederschlag erst beim Erwärmen der mit Alkalien versetzten Salzlösung. Die Base zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; sie beginnt oberhalb 160° zu sintern und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur. Durch konzentrierte Schwefelsäure entsteht eine bleibende blutrote Färbung, durch konzentrierte Salpetersäure wird keine sichtbare Veränderung hervorgerufen.

Das Alkaloid läfst sich aufser aus Äther noch aus Chloroform und Aceton umkrystallisieren; in Ligroin ist es schwer löslich und scheidet sich daraus in weifsen, scheinbar amorphen Flocken wieder ab; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Alkaloid wirkt nicht niesenerregend. (In der ätherischen Lösung ist in geringen Mengen noch ein zweites Alkalcid enthalten, welches sich in derben, zu Drusen vereinigten Krystallen abscheidet und, soweit sich bis jetzt beurteilen läfst, ebenfalls keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzt.)

I. 0,1827 g gaben 0,4245 g CO_2 und 0,1486 g H_2O
II. 0,1591 g „ 0,3699 g „ „ 0,1268 g „
III. 0,2144 g lieferten 5,8 ccm Stickstoff bei 8° C. und 758,6 mm.

Berechnet für: $C_{27}H_{43}NO_8$	$C_{27}H_{45}NO_8$	Gefunden: I.	II.	III.
C 63,65	63,40	63,37	63,41 Proz.	—
H 8,45	8,84	9,00	8,80 „	—
N 2,74	2,74	—	—	3,21 Proz.

Das Chlorhydrat besteht aus wohlausgebildeten Krystallen, welche in kaltem Wasser verhältnissmäfsig schnell löslich sind. Sie enthalten Krystallwasser.

I. 0,1875 g gaben 0,4054 g CO_2 und 0,1462 g H_2O
II. 0,4937 g „ 0,1295 g AgCl
III. 0,7964 g verloren beim Trocknen 0,1120 g Wasser.

Analysensubstanz I und II war durch Trocknen zur Gewichtskonstanz gebracht.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{27}H_{43}NO_8HCl$,	$C_{27}H_{45}NO_8HCl$	I.	II.
C	60,08	59,19	58,97 Proz.	—
H	8,06	8,40	8,66 „	—
HCl	6,69	6,65	—	6,65 Proz.

Krystallwasser berechnet für	Gefunden:
$C_{27}H_{45}NO_8HCl + SH_2O$	III.
14,6 Proz.	14,06 Proz.

Das Sulfat bildet weifse Nadeln; die Elementaranalysen bezw. Schwefelsäurebestimmungen gaben zwar gleichlautende Zahlen, doch weichen die Zahlen der Wasserstoffbestimmung in Analyse III und IV vom Berechneten mehr ab, als die Fehlergrenze gestattet. In Anbetracht der anderen gut stimmenden Analysen glaube ich dennoch an der Formel $C_{27}H_{45}NO_8$ (siehe unten) festhalten zu müssen; der Fehler beruht vielleicht auf der Hygroskopicität des Sulfats. Das Salz löst sich in 16,5 Teilen Wasser von 100° C. und in 38,5 Teilen Wasser von 12° C. Es krystallisiert mit 3 Molekülen Krystallwasser, wovon ein halbes Molekül bei 104° C., die übrigen bei höherer Temperatur entweichen.

1,5478 g verloren bei 104° C. H_2O: 0,0200.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{27}H_{45}NO_8H_2SO_4 + {}^1/_2 + 2{}^1/_2H_2O$	
${}^1/_2\,H_2O = 1{,}34$ Proz.	1,29 Proz.

I. 1,5255 g verloren nach dem Trocknen bei 104° C. bei weiterer höherer Temperatur 0,1016 g H_2O.
II. 3,9180 g verloren unter gleichen Bedingungen 0,2557 g H_2O.
III. 0,2230 g lieferten 0,4043 g CO_2 und 0,1746 g H_2O.
IV. 0,1706 g lieferten 0,3097 g CO_2 und 0,1358 g H_2O.
V. 0,9375 g gaben 0,3327 g $BaSO_4$.
VI. 0,9842 g gaben 0,3488 g $BaSO_4$.

Die Substanz für die Analysen 3 bis 6 war bei 104° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnet für $C_{27}H_{45}NO_8 . H_2SO_4 + 2{}^1/_2H_2O$:

$2{}^1/_2H_2O$	6,88 Proz.
C	49,54 „
H	7,95 „
H_2SO_4	14,98 „

	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
$2^1/_2H_2O$	6,66	6,53	—	—	—	—	Proz.
C	—	—	49,45	49,50	—	—	„
H	—	—	8,79	8,84	—	—	„
H_2SO_4	—	—	—	—	14,94	14,92	„

Das Goldsalz wird am besten erhalten, wenn man zu der alkoholischen, wässerigen Lösung des Chlorhydrats Goldchlorid zusetzt; nach kurzer Zeit scheidet sich das Doppelsalz in schönen, glänzenden, gelben Blättchen ab, welche sich etwa bei 160° bräunen und bei etwas höherer Temperatur sich allmählich zersetzen.

I. 0,1467 g gaben 0,2077 g CO_2 und 0,0723 g H_2O
II. 0,1723 g „ 0,2436 g „ „ 0,0867 g „
III. 0,1810 g hinterliefsen 0,0419 g Au
IV. 0,1012 g „ 0,0236 g „

	Berechnet für $C_{27}H_{43}NO_8HClAuCl_3$:	Berechnet für $C_{27}H_{45}NO_8HClAuCl_3$:
C	38,61	38,08
H	5,18	5,43
Au	23,1	23,1

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C	38,16	38,55	—	—
H	5,47	5,59	—	—
Au	—	—	23,1	23,32

Nach meiner Ansicht dürfte die Formel $C_{27}H_{45}NO_8$ die richtigere sein, weil diese sich durch ein Minus von C_2H_6 von dem Alkaloid I unterscheidet.

Weitere Veröffentlichungen über die chemischen und physiologischen Eigenschaften dieser Körper behalte ich mir vor. Nach dem Verhalten gegen Natriumnitrit kennzeichnen sich die neuen Alkaloide aus Sabadillasamen als tertiäre Basen.

III. Rohrzucker aus der Ipecacuanhawurzel.

Bei der Darstellung von Emetin aus Rad. Ipecacuanha erhielt ich neben dem Alkaloide in beträchtlicher Menge (etwa 5 Proz.) einen Körper, welcher aus grofsen, glasglänzenden, wohl ausgebildeten monoklinen Prismen besteht. Dieselben schmelzen bei 163 bis 164° C. und sind in Wasser leicht löslich.

Wie sich aus der Analyse ergiebt, besitzt der Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

0,2715 g lieferten 0,4192 g CO_2 und 0,1639 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,10	42,10
H	6,43	6,70

Die wässerige Lösung, welche auf Fehling'sche Lösung nicht reduzierend wirkt, dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts. Eine wässerige 14,75proz. Lösung, deren spez. Gewicht bei 12° C. zu 1,0641 bestimmt wurde, bewirkte eine Rechtsdrehung von 10,59°; das spezifische Drehungsvermögen dieses Körpers beträgt also 67,45°. Diese Lösung wurde nach dem von Lippmann empfohlenen Verfahren (einhalb- bis dreiviertelstündliches Erhitzen der in der Kälte mit Kohlensäure gesättigten Lösung im Einschmelzrohr auf 100° C., vergl. Ber. XIII, p. 1825) invertiert, wonach im Dezimeterrohr eine Linksdrehung von 3,3° bei 15° C. zu beobachten war. Das spezifische Drehungsvermögen des invertierten Körpers beträgt demnach circa 21°. Die mit Kohlensäure invertierte Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung stark und gab mit essigsaurem Phenylhydracin, auf dem Wasserbade erwärmt, ein Osazon, welches aus Alkohol umkrystallisiert, sich in feinen, gelben Nädelchen abschied und bei 199° unter Zersetzung schmolz.

Für eine gleichprozentige Rohrzuckerlösung ergeben sich aber folgende Daten:

$$\alpha(D) = 67{,}06^\circ$$

spez. Gewicht bei 17,5° C. = 1,06027.

Das spezifische Drehungsvermögen einer 17,21proz. in Invertzucker übergeführten Rohrzuckerlösung beträgt bei 20° bis 21,4°.

Die invertierte Rohrzuckerlösung reduziert, wie bekannt, Fehling'sche Lösung und giebt mit essigsaurem Phenylhydracin das in gelben Nadeln krystallisierende Osazon vom Schmelzpunkt 204° (vergl. Fischer, Ber. XVII, p. 579; Ber. XX, p. 824; Ber. XIX, p. 1920).

Durch diese Versuche ist der sichere Beweis erbracht, dafs hier eine Zuckerart vorliegt, welche mit Rohrzucker identisch ist, dessen Vorkommen in der Ipecacuanhawurzel bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte[1]. Diese Zuckerart scheint indessen auch nicht in jeder Ipecacuanhasorte vorhanden zu sein, da in Wurzeln anderer Herkunft kein Zucker nachzuweisen war.

[1] Siehe: Dujardin-Beaumetz et Bardet, Les plantes médicinales S. 374.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.

I. Bildung von Dithionsäure aus primärem Natriumsulfit mittelst Jod.

Nach Versuchen von A. Holst.

Von Robert Otto.

(Eingegangen den 20. IV. 1891.)

Bei allmählichem Zusatz einer schwachen Lösung von Jod in Jodkalium zu einer schwachen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium soll, aufser Schwefelsäure, auch Dithionsäure, gemäfs der Gleichung:

$$2NaSO_2OH + 2J = 2NaJ + \begin{matrix} SO_2OH \\ | \\ SO_2OH \end{matrix}$$

entstehen, und zwar sollen, den Angaben von N. Sokolow und P. Malschewski zufolge,[1] bei der Reaktion etwa 20 Proz. der theoretischen Menge jener Säure resultieren, welche sich bekanntlich in Gestalt ihres Manganosumsalzes durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Mangandioxyd leicht bildet.[2] Diese Behauptung ist von W. Spring und E. Bourgeois[3] angezweifelt worden unter Hinweis darauf, dafs es ihnen nicht gelungen sei, durch stark verdünnte Jodlösung aus Natriumdisulfit Dithionsäure zu erhalten. Zur Beseitigung der Streitfrage[4]

---

[1] Über Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natrium. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1881, I, 169. J. A. Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 2058.

[2] $2SO_2 + MnO_2 = Mn(SO_3)_2$.

[3] Bull. soc. chim. XXXXVI, 151. J. A. Ber. d. d. chem. Ges. (3) XIX, 656.

[4] Diese ist auch in die chemischen Lehrbücher übergegangen. So heifst es z. B. in der 6. Aufl. des Lehrb. d. anorgan. Chem. von v. Richter, das sich bekanntlich einer grofsen Verbreitung erfreut, im Kapitel Polythionsäuren u. a.: „Die Bildung von Dithionsäure durch Einwirkung von Jodlösung auf primäres Natriumsulfit (nach Analogie der Bildung der Tetrathionsäure) ist in Frage gestellt worden".

erschien es angezeigt, die Versuche von unbeteiligter Seite zu wiederholen. Dieser Aufgabe hat sich auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung Herr A. Holst unterzogen. Die Ergebnisse seiner bezüglichen Arbeiten, die den unantastbaren Beweis für die Richtigkeit der Angaben der genannten russischen Chemiker liefern, mögen im Nachstehenden so ausführlich, wie es im vorliegenden Streitfalle geboten erscheint, dargelegt werden.

1. Qualitativer Nachweis der Dithionsäure unter den Produkten der Einwirkung von Jod auf primäres Sulfit.

Zunächst wurden in einer Anzahl von Versuchen verdünnte Lösungen von saurem schwefligsaurem Natrium von verschiedener Konzentration mit verschieden konzentrierten Jodjodnatriumlösungen allmählich bis zum bleibenden Überschufs des Jods in der Kälte versetzt, wie die folgende Zusammenstellung ergiebt.

Versuch	Menge des Natriumsulfits	Gelöst in ccm Wasser	Versetzt mit Jodlösung
	g	ccm	
I.	5	500	2 proz.
II.	10	500	2 proz.
III.	10	500	5 proz.
IV.	50	2000	2 proz.
V.	60	2000	2 proz.
VI.	60	2000	5 proz
VII.	100	3000	5 proz.
VIII.	100	3000	10 proz.

Die eine wie die andere Lösung wurde nun mit Natronlauge neutralisiert und dann zur Trockne verdunstet. Der Trockenrückstand — R — zur Entfernung des bekanntlich in Alkohol leicht löslichen Jodnatriums mit Alkohol behandelt, gab in jedem Falle beim Erhitzen auf ungefähr 200° reichliche Entwickelung von Schwefeldioxyd.

Zur weiteren Feststellung der Gegenwart von Dithionsäuresalz in dem mit Alkohol behandelten Trockenrückstande — R — wurde ein anderer Teil desselben in wässeriger Lösung zur Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum, unter möglichster Vermeidung eines Überschusses, versetzt und die vom Baryumsulfat getrennte Lösung eingedunstet. Das so erhaltene schwefelsäurefreie Salzgemenge entwickelte

in allen Fällen bei etwa 200° Schwefeldioxyd und enthielt nach dem Glühen reichliche Mengen von Sulfat. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzte es sich ebenfalls unter Austritt von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Sulfat.

Bekanntlich geben Dithionate beim Glühen Schwefeldioxyd und Sulfat, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}SO_2ONa\\ |\\ SO_2ONa\end{matrix}\right\} = SO_2 + Na_2SO_4,$$

wie die freie Dithionsäure schon beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfällt.

Sehr verdünnte wässerige Lösungen eines letzten Teiles des Salzrückstandes — R — endlich gaben mit Kupferacetatlösung versetzt beim Erwärmen auf etwa 70° einen geringen, bläulich-grünen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser, in wenig Wasser verteilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat von dem Schwefelkupfer, welches kleine Mengen von freier Schwefelsäure[1] enthielt, gab beim Eindunsten aufser Schwefeldioxyd eine neue Menge von Schwefelsäure, konnte also bei Lage der Sache nur Dithionsäure enthalten, welche durch das Kupferacetat aus ihrer Salzlösung gefällt war.

K. Klüfs[2] hat nachgewiesen, dafs, wenn man Natriumdithionat und Kupferacetat in stark verdünnter, wässeriger Lösung bei 70° zusammenbringt, gemäfs der Gleichung:

$$4Cu(C_2H_3O_2)_2 + Na_2S_2O_6 + 3H_2O = Cu_4S_2O_9 + 2C_2H_3NaO_2 + 6C_6H_4O_2$$

ein verhältnismäfsig geringer Teil der Dithionsäure als „viertelsaures" Salz gefällt wird. Das Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählich vollständig unter Bildung von schwarzem Kupferoxyd. Ebenso verhielt sich das fragliche, aus den Produkten der Einwirkung von Jod auf Natriumsulfit erhaltene Salz.

---

[1] Es ergab sich bei allen Versuchen, dafs der sorgfältig ausgewaschene Kupferniederschlag bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit lieferte, worin von vornherein kleine Mengen von Schwefelsäure enthalten waren, so dafs entweder anzunehmen ist, dafs der Niederschlag kleine Mengen von basischem Kupfersulfat enthielt, oder dafs die frei werdende Dithionsäure zu einem sehr geringen Betrage in Schwefelsäure überging, durch Aufnahme von Sauerstoff.

[2] Über Dithionsäuresalze. Ann. Chem. CCXLVI, 209.

2. Darstellung und quantitative Analyse des dithionsauren Natriums aus den Produkten der Einwirkung von Jod auf primäres Natriumsulfit.

Nachdem durch die im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen die Bildung von Dithionsäure bei der in Rede stehenden Reaktion in hohem Grade wahrscheinlich gemacht war, erübrigte es noch, den vollwichtigen Beweis dafür durch die Analyse eines aus den Reaktionsprodukten dargestellten Salzes zu erbringen. Die Methode, welche Herr Holst für den Zweck ausfindig machte, beruhte im wesentlichen darauf, dafs er das Sulfat des bei Einwirkung von Jod auf das Natriumsulfit resultierenden Gemisches von Natriumsulfat und Natriumdithionat in Nitrat verwandelte und das Gemisch aus diesem und Dithionat durch fraktionierte Fällung seiner wässerigen Lösung mit Alkohol, wobei zuerst das Dithionat abgeschieden wird, in seine Faktoren zerlegte. Eine verdünnte Lösung von primärem Natriumsulfit wurde mit einer ebensolchen von Jod in Jodnatrium, ganz wie bei den oben beschriebenen Versuchen, versetzt, mit Natronlauge neutralisiert, eingedampft, das in Alkohol Unlösliche des Rückstandes — R — in heifsem Wasser aufgenommen und mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Hierauf wurde vorsichtig, in kleinen Anteilen, noch so viel Alkohol zugefügt, dafs sich dem anfangs mehr flockigen Niederschlage ein deutlich krystallinischer beizumengen begann. Von dem so erhaltenen Niederschlage aus Natriumdithionat mit einer geringen Beimengung von Natriumnitrat wurden nun Proben bei 100° getrocknet, dann geglüht und in dem Rückstande, nach Bestimmung des Gewichtsverlustes (Schwefeldioxyd), die Menge der Schwefelsäure bestimmt. Es zeigte sich, dafs Schwefeldioxyd und Schwefelsäure genau im molekularen Verhältnisse standen. Nachdem somit der Nachweis für die Gegenwart von dithionsaurem Salz in der Fällung erbracht war, wurde diese zur völligen Beseitigung des Nitrates nochmals in Wasser aufgenommen und wiederholt durch Alkohol fraktioniert gefällt. Der schliefslich zuerst ausgefallene Niederschlag gab, aus Wasser umkrystallisiert, Krystalle, die alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des dithionsauren Natriums zeigten.

Zur Analyse wurde das Salz zunächst bei 100° getrocknet (Krystallwasser), dann geglüht, bis kein Gewichtsverlust (SO_2) mehr eintrat und schliefslich die Lösung des Glührückstandes mit Chlorbaryum gefällt (Schwefelsäure).

Angewandtes Salz 0,3235 g. Trockenverlust 0,047 g = 14,52 Proz. H_2O.
Nach dem Glühen blieben 0,1905 g. Diese gaben 0,3105 g $BaSO_4$ = 32,95 Proz. SO_3.

Berechnet auf $Na_2S_2O_6 + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O = 36 = 14,87$	14,52 Proz.
$SO_2 = 64 = 26,44$	26,58 „
$Na_2O = 62 = 25,61$	— „
$SO_3 = 80 = 33,06$	32,95 „

3. Quantitative Ermittelung der bei Einwirkung von Jod auf primäres Natriumsulfit entstehenden Mengen von Dithionsäure und Schwefelsäure.

Nachdem so der unantastbare Beweis für die Entstehung von Dithionsäure bei der Reaktion zwischen Jod und Natriumsulfit erbracht worden war, blieb noch übrig, die Mengen festzustellen, in welchen Dithionsäure und Schwefelsäure dabei sich bilden.

Zu dem Zwecke wurde eine Lösung von 6,698 g $NaHSO_3$ in einem Liter Wasser in bekannter Weise mit Jodlösung versetzt, mit Natronlauge neutralisiert, eingedampft, mit Alkohol behandelt und die wässerige Lösung des darin Unlöslichen mit Chlorbaryum ausgefällt. Das Filtrat, welches das gesammte Dithionat enthalten mufste, wurde eingedunstet und dann geglüht. Der Glührückstand wurde in heifsem Wasser aufgenommen und, ohne vorher das entstandene Baryumsulfat[1] zu entfernen, vollends mit Baryumchlorid ausgefällt.

Es resultierten 1,585 g $BaSO_4 = 0,666$ $H_2SO_4 = 1,101$ $H_2S_2O_6$, gemäfs der Gleichung:

$$\underset{98}{H_2SO_4} + SO_2 = \underset{162}{H_2S_2O_6}.$$

Nach der Gleichung:

$$2HNaSO_3 + J_2 = H_2S_2O_6 + 2NaJ$$

hätten die angewandten 6,698 g des Natriumsulfits 5,216 g Dithionsäure bilden können, es entstanden jedoch nur 1,101 g, d. h. 21,1 Proz. der theoretischen Menge. Ein Kontrollversuch ergab die Menge der entstandenen Dithionsäure zu 20,08 Proz. der theoretischen.

Angewandt 5,178 g $NaHSO_3$ in 900 ccm Wasser gelöst.

[1] Infolge des Gehaltes der Salzmasse an Chlorbaryum, welches behufs völliger Beseitigung des Sulfats vor dem Glühen in einem kleinen Überschufs zugefügt werden mufste.

Baryumsulfat aus dem Glührückstand 1,165 g, entsprechend 0,81 $H_2S_2O_6$. Theoretische Menge von Dithionsäure aus 5,178 $NaHSO_3$ = 4,032 g.

Endlich schien es auch noch angezeigt, die Menge der bei der Reaktion neben der Dithionsäure entstehenden Schwefelsäure zu bestimmen, um die Frage entscheiden zu können, ob der Anteil von schwefliger Säure, welche durch das Agens nicht in Dithionsäure verwandelt wird, in Schwefelsäure übergeht.

Angewandt 1,481 g $NaHSO_3$ in 500 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde zunächst durch Zusatz von Chlorbaryum in geringem Überschufs von Schwefelsäure befreit und nachdem dieser durch reines Natriumkarbonat entfernt war, in bekannter Weise mit Jodlösung behandelt, mit reinem Natriumkarbonat neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Das in Alkohol Unlösliche des Rückstandes wurde zu 100 ccm in Wasser aufgenommen.

10 ccm dieser Lösung wurden nun mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag gesammelt, anfangs mit Wasser, dann zur Entfernung des beigemengten Baryumkarbonats mit verdünnter Salzsäure, schliefslich wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Es resultierten so 0,262 g Baryumsulfat, welche die in 10 ccm der Lösung enthaltene, bei der Einwirkung des Jods auf das Natriumsulfit entstandene Menge der Schwefelsäure darstellten. Andererseits wurden 10 ccm obiger Lösung zur Trockne gedunstet, geglüht, in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. So resultierten 0,298 g Baryumsulfat, also 0,036 g mehr als vor dem Glühen. Diese entstammen dem Dithionat, und zwar nach folgendem Verhältnis:

$BaSO_4$		$H_2S_2O_6$		$NaHSO_3$
0,036	=	0,025	=	0,032.

Es wurden also 0,032 g $NaHSO_3$ durch die Behandlung mit Jod in Dithionsäure übergeführt, von der ganzen angewandten Menge des Salzes $10 \times 0{,}032 = 0{,}32$ $NaHSO_3$.

Die in der Flüssigkeit von vornherein enthaltene Menge Schwefelsäure (entsprechend 0,262 g $BaSO_4$) betrug 0,11 H_2SO_4 = 0,117 $NaHSO_3$. Es waren demnach von der ganzen angewandten Menge des Sulfits $0{,}117 \times 10 = 1{,}17$ g zu Schwefelsäure oxydiert.

Zu Schwefelsäure oxydiert	1,17 g	$NaHSO_3$
Zu Dithionsäure verwandelt	0,32 g	—
Zusammen	1,49 g	$NaHSO_3$
Angewandt waren	1,481 g	— .

Man darf also annehmen, dafs derjenige Teil des primären Sulfits, welcher nicht in Dithionsäure übergeht, bei der Behandlung mit Jod in Schwefelsäure übergeführt wird. Bei dem letzten Versuche waren 20,4 Proz. der theoretischen Menge an Dithionsäure gebildet, nahezu übereinstimmend mit den Ergebnissen der oben besprochenen Versuche.

4. Zur quantitativen Bestimmung der Dithionsäure.

Die Leichtigkeit, womit sich die Dithionsäuresalze beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure quantitativ in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zersetzen, ermöglicht in einfacher Weise die quantitative Bestimmung derselben. Man braucht nur das Salz eine Zeit lang, bis zum Aufhören der Entwicklung von Schwefeldioxyd, in wässeriger Lösung unter Zusatz von Salzsäure im offenen Kölbchen zu erhitzen und in der rückständigen Flüssigkeit die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum zu bestimmen.

Um die Methode zu prüfen, hat Herr Holst nach derselben das so wohl charakterisierte und danach leicht im Zustande völliger Reinheit zu erhaltende Baryumdithionat analysiert.

3,7555 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,3999 g = 10,62 Proz. H_2O und verloren beim Glühen 0,72 g = 19,17 Proz. SO_2.

2,16 g des Salzes gaben beim Fällen mit verdünnter Schwefelsäure 1,509 $BaSO_4$ = 69,86 Proz.

Berechnet für $BaS_2O_6 + 2H_2O$:				Gefunden:
$BaSO_4$	= 233	=	69,97 Proz.	69,86 Proz.
SO_2	= 64	=	19,21 „	19,17 „
$2H_2O$	= 36	=	10,81 „	10,62 „
	333			

3,271 g des lufttrockenen, als rein erkannten Dithionates wurden nun in 25 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salzsäure ungefähr $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten der Flüssigkeit wurde das entstandene Baryumsulfat gesammelt, gewaschen, getrocknet etc. und nach den Regeln der Analyse gewogen. Die Menge desselben betrug 2,281 = 69,73 Proz. gegenüber 69,97 Proz., d. i. die theoretische Menge (siehe oben). Weder Baryt noch Schwefelsäure konnten in dem Filtrate von diesem Baryumsulfat nachgewiesen werden. Dieses Resultat berechtigt zu der Annahme, dafs die Methode die quantitative Bestimmung der Dithionsäure in ihren Salzen ermöglicht.

II. Die Krystallform des Methylacetanilids (sog. Exalgin).

Von Robert Otto.

(Eingegangen den 24. II. 1891.)

Es dürfte nur wenige organische Verbindungen geben, die sich hinsichtlich ihrer Krystallisationsfähigkeit dem Methylacetanilid auch nur entfernt an die Seite stellen können. Schon A. W. Hofmann, welcher die Verbindung im Jahre 1874 zuerst aus Methylanilin und Chloracetyl in reinem Zustande darstellte,[1] hat hierauf aufmerksam gemacht.

In seiner Abhandlung: Versuche über die Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf Anilin[2] bemerkt er in einer Fufsnote auf Seite 599 u. a.: „Ich habe bei dieser Gelegenheit wieder grofse Mengen des prachtvollen Methylacetanilids in Händen gehabt, welche ich des öfteren in Krystallen von 1 dm Länge habe anschiefsen sehen.“ Umsomehr darf es Wunder nehmen, dafs die Verbindung noch nicht krystallographisch eingehend untersucht worden ist. Diese Lücke hat auf meine Veranlassung Herr Dr. Luigi Brugnatelli am mineralogischen Institut der Universität zu Pavia ausgefüllt. Da die Verbindung zu arzneilichen Zwecken als Exalgin bekanntlich Verwendung gefunden hat, so mögen die Mitteilungen, die mir hinsichtlich der Ergebnisse der Untersuchung Herr Brugnatelli gütigst gemacht hat, hier eine Stelle finden:

Exalgin.

(Krystalle aus Methylalkohol.)

Tafelartige Krystalle nach der Basis.

Rhombisch.

$a : b : c = 2{,}1413 : 1 : 2{,}5279$

$(001) : (101) = 49^0\ 44'$

$(001) : (011) = 68^0\ 25'$

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{210\}$.

Keine Spaltbarkeit. Optische Axenebene parallel $\{100\}$.

Erste Mittellinie parallel der Axe c.

Doppelbrechung stark und positiv $2Ea = $ circa 84^0 (nach Schätzung). $\rho < \nu$.

[1] Über Methylanilin. Ber. d. d. chem. Ges. 7, 525.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 10, 591.

III. Ein Doppelsalz aus Jodmagnesium und Jodblei.

Von Robert Otto und Dietrich Drewes.

(Eingegangen am 27. III. 1891.)

Vor einiger Zeit haben wir ein Doppelsalz aus Chlormagnesium und Chlorblei, welches der Formel $PbCl_2,2MgCl_2 + 13H_2O$ entsprach, beschrieben.[1] Es lag nahe, anzunehmen, dafs auch Jodblei und Bromblei mit den entsprechenden Halogenverbindungen des Magnesiums unter geeigneten Bedingungen zu Doppelsalzen sich vereinigen würden. Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussetzung für die Jodverbindung ergeben, gezeigt, dafs ebenso leicht wie Chlorblei und Chlormagnesium, Jodblei und Jodmagnesium zu einem wohl charakterisierten, abgesehen von dem gröfseren Wassergehalte[2], jenem analog zusammengesetzten Doppelsalze zusammentreten.

Darstellung. Durch Auflösen von Magnesiumkarbonat in wässeriger Jodwasserstoffsäure dargestellte Jodmagnesiumlauge wurde bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft, dann in die siedende Flüssigkeit so viel trockenes Jodblei als sich lösen wollte, eingetragen, die Lösung siedend heifs filtriert und ruhig erkalten gelassen. Es fand eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt, welche nach einiger Zeit auf einem Filter gesammelt und von der Mutterlauge erst durch Abnutschen mittelst einer Wasserpumpe, sodann durch schnelles, wiederholtes Abpressen zwischen Fliefspapier befreit, in einem gut schliefsenden Gefäfse aufbewahrt wurden.

Analyse. Die Analyse der Verbindung wurde auf folgende Weise von dem Letzteren von uns ausgeführt. Zur Bestimmung des Bleis und Magnesiums wurde das Salz anhaltend bei gelinder Wärme bis zur Austreibung des Jodwasserstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, durch Wasser das Bleisulfat ausgeschieden und im Filtrate das Magnesium mittels Ammoniak und Natriumphosphat gefällt. Zur Bestimmung des Jods wurde das Salz mit Eisenchlorid der Destillation unterworfen und im Destillate die Menge des Jods titrimetrisch ermittelt.

I. 1,094 g des Salzes verloren bei 140° 0,2415 g Wasser, entsprechend 22,1 Proz.

---

[1] Archiv d. Pharm. 28, 495.

[2] In Molekeln gedacht.

0,835 g desselben gaben 0,194 g Bleisulfat und 0,145 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 15,8 Proz. Blei und 3,7 Proz. Magnesium.

0,280 g desselben gaben 0,1635 g Jod, entsprechend 58,4 Proz.

II. 0,596 g des Salzes verloren bei 140° 0,1318 g Wasser, entsprechend 22,1 Proz.

1,662 g desselben gaben 0,386 g Bleisulfat und 0,288 Magnesiumpyrophospat, entsprechend 15,8 Proz. Blei und 3,7 Proz. Magnesium.

0,353 g desselben gaben 0,2060 g Jod, entsprechend 58,3 Proz.

III. 1,045 g des Salzes gaben 0,2424 g Bleisulfat und 0,172 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 15,8 Proz. Blei und 3,6 Proz. Magnesium.

0,310 g des Salzes gaben 0,181 Jod, entsprechend 58,4 Proz. Hieraus berechnet sich als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Doppelsalzes die Formel:

$$PbJ_2,2MgJ_2 + 16H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.
$Pb = 206,5$	$= 15,8$	15,8	15,8	15,8
$Mg_2 = 48,0$	$= 3,7$	3,7	3,7	3,6
$J_6 = 762,0$	$= 58,4$	58,4	58,3	58,4
$16H_2O = 288,0$	$= 22,1$	22,1	22,1	—
1304,5	100,0			

Eigenschaften. Das honiggelbe Salz verliert beim Erhitzen bis auf 140° sein Krystallwasser, indem es eine citronengelbe Färbung annimmt. Über 150° zersetzt es sich unter Abspaltung von Jod. Wie das Doppelsalz aus Chlorblei und Chlormagnesium ist es aufserordentlich hygroskopisch. An der Luft zerfliefst es bald zu einer Jodmagnesiumlauge, in welcher Jodblei mechanisch suspendiert ist. Mit Wasser übergossen, zerfällt es sofort in sich lösendes Jodmagnesium und ungelöst bleibendes Jodblei. Zum Unterschiede von dem Doppelsalze aus Chlorblei und Chlormagnesium wird es in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre sofort anfangs unter Bildung von Bleisulfojodid, dann unter Entstehung von Schwefelblei verändert.

In betreff der krystallographischen Eigentümlichkeiten des Doppelsalzes teilte uns Herr Professor Dr. J. H. Kloos gütigst Nachstehendes mit:

„Die mir übergebenen Krystalle haben eine honiggelbe Farbe und zeigen die Form von Rhomboëdern, deren Flächen entweder im Gleichgewicht ausgebildet sind, oder die durch das Vorherrschen eines Flächenpaares eine dicktafelförmige Gestalt annehmen. Die Flächen schliefsen

etwa 110° und 70° mit einander ein, haben höchstens 2 mm Kantenlänge und sind von rauher, unebener Beschaffenheit, während sie einen fettartigen Glasglanz besitzen. Die Untersuchung im polarisierten Lichte mufste wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften der Substanz unter Ölbedeckung stattfinden.

Es konnte konstatiert werden, dafs benachbarte Flächen nach den Diagonalen der Rhomben auslöschen. Die Prüfung im Nörremberger Apparat ergab negative Resultate. Dagegen zeigten zwei nach dem vorherrschenden Flächenpaare angeschliffene kleine Platten im Konoskop einen bei Drehung des Präparates parallel verschiebbaren Balken und überhaupt das Verhalten eines schief zur optischen Axe geschliffenen optisch-einaxigen Krystalls.

Ein beim Schleifen abgelöstes Blättchen war isotrop und ergab das Axenbild der optisch-einaxigen Substanzen. Es deutet dies auf das Vorhandensein einer Spaltbarkeit in der Richtung der basischen Endfläche.

Nach diesem Verhalten darf man das Krystallsystem des Doppelsalzes wohl als hexagonal-rhomboëdrisch annehmen.

Bei der früheren Untersuchung des Doppelsalzes der betreffenden Chlorverbindungen: $PbCl_2$, $2\,MgCl_2 + 13\,H_2O$ [1] konnte an dem krystallinischen Pulver die Zugehörigkeit zu den optisch-einaxigen Krystallen ebenfalls nachgewiesen werden, ohne dafs es möglich war, das Krystallsystem genauer festzustellen. Da beide Doppelsalze höchstwahrscheinlich in isomorpher Form erhalten wurden, wird man kaum fehl gehen, auch für die Chlorverbindung die Zugehörigkeit zum hexagonalen Krystallsysteme anzunehmen.“

---

[1] A. a. O. Es heifst dort auf S. 498, dafs das feststehende Kreuz der optisch-einaxigen Krystalle im Konoskop „erst undeutlich“ konstatiert werden konnte. Es mufs dies heifsen: „ziemlich verschwommen.“

Kloos.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

Chemische Untersuchung des fetten Öles von *Schleichera trijuga, Willd.* (Makassaröl.)

Von K. Thümmel und W. Kwasnik.

(Eingegangen den 8. IV. 1891.)

Vorliegende Arbeit ist das letzte Werk des im Dezember v. J. verstorbenen Apothekers Thümmel. Seit längerer Zeit war Thümmel im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts mit der Untersuchung des Makassaröles beschäftigt, und die mit peinlichster Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgeführte Arbeit war fast vollendet, als ein unerwarteter, plötzlicher Tod seiner ersprieſslichen Thätigkeit ein jähes Ziel setzte. Thümmel's Verdienste um die Wissenschaft und speziell die Pharmacie sind von berufenster Seite bereits anderen Ortes[1] eingehend gewürdigt worden, und es gereichte mir zur Ehre, als Herr Geheimrat Professor Dr. Poleck mich mit der Beendigung dieser letzten Arbeit Thümmel's betraute, wofür ich meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Um der Arbeit den einheitlichen Charakter zu wahren, habe ich es unterlassen, Thümmel's Untersuchungen von den meinigen zu trennen oder durch besondere Druckschrift hervorzuheben, indem ich es von vornherein betone, daſs die vorliegende Untersuchung zum gröſsten Teil das Verdienst Thümmel's ist. Die Bestimmung der Fettsäuren war fast vollendet, hier hatte ich nur einige Analysen zur Ausfüllung kleiner Lücken auszuführen, während meine Ergebnisse sich mehr auf den Gehalt an Blausäure und die Feststellung der in den Samen gefundenen Zuckerarten erstrecken. W. Kwasnik.

L. v. Itallie veröffentlichte 1889 eine Arbeit über die chemische Zusammensetzung des Makassaröles,[2] nach welcher dasselbe aus den Glyceriden der Öl-, Laurin-, Arachin-, Essig- und Buttersäure besteht.

---

[1] Apotheker-Ztg. No. 6, 1891.

[2] Nederlansch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie, d. d. Harlingen, 21. Maart 1889.

Für diese Untersuchung wurde ein etwa 20 Jahre altes Öl benutzt, ebenso ein durch Petroläther selbstbereitetes Öl aus Samen.

Ferner befindet sich eine kurze Angabe über Makassaröl in der Realencyklopädie der ges. Pharmacie von Geifsler und Möller (Band IV, p. 452) und eine vorläufige Mitteilung von Thümmel in der Apotheker-Zeitung.[1] Weitere Litteraturangaben liegen nicht vor.

Zu der diesseitigen Untersuchung wurde folgendes Material benutzt:

1. Eine von Gehe u. Co., Dresden, unter dem Namen Makassaröl bezogene Handelsware,
2. aus geschälten Cotyledonen durch Pressen gewonnenes,
3. durch Petroläther ausgezogenes Öl.

Die Stammpflanze des Makassaröles ist *Schleichera trijuga, Willd, Cussambium spinosum* genannt, ein in Ostindien einheimischer Baum aus der Familie der Sapindaceen. Näheres über die Abstammung findet sich in der Arbeit von v. Itallie.

Das Öl wird aus den Samen gewonnen. Ich verdanke die Samen teils der Güte des Herrn F. W. v. Eeden, Direktor des Kolonialmuseums in Harlem, teils wurden dieselben von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen. Die Samen sind von einer dicken, braunen Schale eingeschlossen, die Farbe der Cotyledonen ist gelb. Um das Gewichtsverhältnis der Schale zu den Cotyledonen festzustellen, wurde eine Portion der Samen sorgfältig geschält. Nach mehrmaliger Kontrolle betrug das Gewicht der braunen Schale 45 Proz., das der gelblich gefärbten Cotyledonen 55 Proz. Die Cotyledonen sind vollständig frei von Stärke. Behandelt man die mit Petroläther erschöpften Cotyledonen mit kaltem Wasser, so scheidet das Filtrat beim Erwärmen eine weifse, flockige Masse ab — die Samen enthalten also Pflanzenalbumin.

Wurden die Cotyledonen mittels eines scharfen Messers in flache Scheiben geschnitten und in ein geschlossenes Gefäfs gebracht, so war mit Guajakkupferpapier eine schwache Blausäurereaktion nach kurzer Zeit zu bemerken. Stärker trat dagegen die Reaktion ein, wenn die Cotyledonen durch Zerdrücken gepulvert wurden. Eine Verstärkung der Reaktion durch Zusatz von Wasser konnte nicht beobachtet werden. Trotz der deutlichen Reaktion konnte beim Kauen der Cotyledonen kein Bittermandelgeschmack oder Geruch bemerkt werden.

---

[1] Apotheker-Ztg. 1889, No. 39.

Aschenbestimmung. Die feingepulverten Samen wurden bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 10,8 Proz.

6,6563 g der getrockneten Samen wurden verascht und gaben 0,1198 g Rohasche = 1,79 Proz.

Eine gröfsere Portion der Asche wurde qualitativ untersucht. Dieselbe enthielt Fe, Ca, Mg, kleine Mengen Mn, K und Na, viel P_2O_5, SO_3 und Cl.

Zur Bestimmung der Reinasche wurden 1,6128 g Rohasche mit verdünnter Salzsäure gekocht. Der Rückstand betrug 0,2407 g. Daraus berechnet sich der Gehalt an Reinasche mit 1,55 Proz.

Zur Phosphorsäurebestimmung wurden 1,6128 g Reinasche zu 100 ccm aufgefüllt und in 50 ccm der Gehalt an P_2O_5 mit Ammonmolybdat bestimmt. Derselbe betrug 7,22 Proz.

Quantitative Bestimmung des Fettgehaltes. 50 g lufttrockene Cotyledonen wurden fein gerieben und mit Petroläther, der besonders zu diesem Zweck durch Rektifizieren (zuletzt mit Hilfe des Hempel'schen Apparates) von den über 45° siedenden Anteilen befreit war, im Soxhlet'schen Apparat dreimal, je 6 bis 8 Stunden, erschöpft. Vor dem jedesmal wiederholten Auszuge wurde der Rückstand von neuem gepulvert. Die drei Auszüge wurden filtriert, da Albuminstoffe mitgerissen waren, und das Filtrat bis zum ständigen Gewicht bei 55 bis 60° in einer Porzellanschale erwärmt. Der Rückstand wog 34 g, derselbe hatte von der vorigen bis zur letzten Wägung 18 Stunden im Luftbade gestanden, ohne Gewichtsverlust dabei zu erleiden. Mithin enthalten die Cotyledonen 68 Proz. Fett. van Itallie erhielt aus Samen 36 Proz. Fett, das würde nach p. 183 auf Cotyledonen berechnet einen Gehalt von 65,4 Proz. ergeben.

Das fette Öl.

590 g ausgeschälte Cotyledonen lieferten beim Pressen unter Anwendung gelinder Wärme 270 g Öl und 190 g Prefsrückstände. Das Öl hatte die Konsistenz weicher Butter, war hellgelb gefärbt und schmeckte mild. Es wurde noch warm bei 50 bis 60° filtriert.

Das durch Petroläther ausgezogene Fett war von derselben Beschaffenheit wie das gepreſste. Ein kalt gepreſstes Öl schied sich rasch in flüssiges und festes Glycerid und trennte sich nach dem Erwärmen und Wiedererkalten immer wieder in diese zwei Glycerid-

schichten. In diese beiden Glyceridschichten scheidet sich mit der Zeit auch das durch Petroläther ausgezogene Fett. Das feste Glycerid erschien unter dem Mikroskop als haarfeine, lange Nadeln.

Das durch Petroläther ausgezogene Fett, welches von der Konsistenz weicher Butter war, wurde auf seinen Schmelzpunkt untersucht und zwar nach der Methode von Wimmel. In ein beiderseits offenes Kapillarrohr wurde eine 1,5 cm hohe Schicht eingesogen, dann das Röhrchen $1^1/_2$ Tag bis zum völligen Erstarren des Fettes bei Seite gelegt und nun in ein Reagenzglas gebracht, das in allmählich erwärmtem Wasser hing. Zwischen 21 und 22° hob sich der leicht schmelzbare Teil des Fettes (Triolein) nach oben, während unten im Röhrchen noch die festen Glyceride haften blieben, die erst bei 28° schmolzen und dabei allmählich nach oben stiegen.

Quantitative Bestimmung der freien Fettsäure. Zur Bestimmung der freien Fettsäure wurden 4,7125 g Fett mit 60 ccm neutralem Alkohol, spez. Gewicht 0,815 (derselbe wurde durch 1 Tropfen $^1/_{10}$-Normalkalilauge gerötet, nachdem 1 Tropfen Phenolphthalein zugesetzt war) auf dem Wasserbade etwas erwärmt und nach dem Durchschütteln die freie Fettsäure mit $^1/_2$-Normalkalilauge gemessen. Es wurden 10,5 ccm $^1/_2$-Normalkalilauge verbraucht = 0,294 g KOH oder 0,06238 g KOH zu 1 g Fett. v. Itallie gebrauchte zu 1 g Fett nur 16,6 mg KOH.

Wie später gezeigt wird, besteht die freie Fettsäure aus Ölsäure, deren Gehalt sich nach dem Verbrauch an KOH auf 3,14 Proz. berechnet. Die Ausschüttelung des Öles mit Alkohol reagierte auf Lackmuspapier nicht, oder vielmehr so unbedeutend, dafs man die Reaktion sehr wohl übersehen kann.

Sättigungskapacität. Zur Verseifung wurde eine alkoholische Kalilauge benutzt, die durch Lösen von 18 g KOH in 500 g Alkohol hergestellt war. Das Zurückmessen nichtverseifter Lauge geschah mittels $^1/_2$-Normalsalzsäure (Indicator Phenolphthalein). 1 ccm der Lauge entsprach 0,0256655 g KOH.

2,9336 g Öl wurden durch Kochen am Rückflufskühler mit 50 ccm der obigen Lauge verseift. Beim Zurückmessen der nicht verbrauchten Lauge wurden 20,8 ccm $^1/_2$-Normalsalzsäure erfordert. Es wurden also zur Verseifung 0,69983 g KOH gebraucht, woraus sich die Köttstorfer-Valenta'sche Zahl mit 238,5 berechnet. v. Itallie gebrauchte zum Verseifen von 1 g Fett 230 mg KOH.

Hehner'sche Zahl. Die bei einer zweiten Bestimmung der Köttstorfer Valenta'schen Zahl erhaltene gesättigte Seifenlösung wurde ferner noch zur Bestimmung der Hehner'schen Zahl benutzt. Nach dem Eindampfen und Verjagen dos Alkohols wurde die Seife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Fettsäure abfiltriert, heifs gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte und dann im tarierten Filter und Becherglase bei 110° völlig getrocknet. Gepreſstes und mit Petroläther ausgezogenes Öl gaben bei den beiden vorstehenden Bestimmungen gleiche Resultate.

3,2446 g Öl lieferten 2,9399 g Fettsäuren. Hehner'sche Zahl = 90,6.

Jodzahl. Zur Bestimmung der v. Hübl'schen Jodzahl wurden 1,0093 g des mittels Petroläther ausgezogenen Fettes in reinem Chloroform gelöst und mit 30 ccm Hübl'scher Lösung angesetzt. Beim Zurücktitrieren des ungebundenen Jods wurden 12,8 ccm $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung verbraucht.

10 ccm $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung entsprachen 0,12125 g Jod, mithin waren 0,53938 g Jod aufgenommen worden. Jodzahl 53,46.

Eine unter gleichen Bedingungen ausgeführte Bestimmung der Bindungsfähigkeit des gepreſsten Öles ergab die Jodzahl 47,79. Die Differenz dieser beiden Zahlen rührt daher, daſs letzteres Öl einen gröſseren Gehalt an Feuchtigkeit besitzt als ersteres.

Glycerinbestimmung. Das zur Bestimmung der Hehnerschen Zahl (Fettsäuregehalt) benutzte Öl wurde weiter zur Glycerinbestimmung verwendet (= 3,2446 g Öl). Das Filtrat von den Fettsäuren, ebenso die Waschwässer wurden genau mit Soda neutralisiert, die Flüssigkeit zur Sirupskonsistenz im Dampfbade eingedunstet und mit Ätheralkohol (1:2) ausgelaugt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des auskrystallisierten Salzes (Sulfat) wurde die Ätheralkohollösung im Wiegegläschen bei 75° zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wurde nochmals mit Ätherweingeist behandelt, die Lösung filtriert und eingedampft. Der Rückstand schmeckte süfs und war in Wasser vollkommen löslich. Derselbe betrug 0,2594 g = 6,32 Proz.

v. Itallie benutzt zur Glycerinbestimmung eine von O. Hehner beschriebene Methode,[1] welche auf einer Oxydation des Glycerins mittels Kaliumbichromats beruht. Der Überschufs des Bichromats wird

[1] Apotheker-Ztg. 1889, No. 20.

mit einer Ferroammoniumsulfatlösung, welche gegen jene $^1/_{10}$-Bichromatlösung gestellt ist, zurüktitriert. Nach dieser Methode erhielt v. Itallie 6,3 Proz. Glycerin.

Fettsäuren.

Flüchtige Fettsäuren. 200 g Makassaröl wurden mit 80 g Atzkali und 300 g Alkohol im Wasserbade 2 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Nachdem die Verseifung beendet war, wurde der Rückstand mit 3 l Wasser 4 Stunden zur Verjagung des Alkohols gekocht. Der Rückstand wog 2315 g.

$^1/_{10}$ desselben = 230 g wurden in einen Siedekolben gebracht, mit 7,5 g Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt worden, versetzt und der Destillation unterworfen. Trotzdem Bimsteinstücke in den Kolben gegeben waren, trat heftiges Schäumen ein. Von Anfang bis Ende ging eine nach Blausäure riechende, stark sauer reagierende Flüssigkeit über.

Das Destillat wurde mit Normalkalilauge gesättigt und unter Durchleiten von Kohlensäure, zur Verjagung von Blausäure, im Becherglase gekocht. Darauf wurde der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und destilliert. Im Destillat, das wiederum stark sauer reagierte, war Blausäure nicht mehr vorhanden. Ein Teil wurde ungesättigt mit Quecksilberoxyd etwa acht Minuten gekocht. Das Quecksilberoxyd färbte sich etwas grau — Ameisensäure, die wohl auf eine Zersetzung der Blausäure zurückzuführen ist.

Das Filtrat reagierte jetzt weniger stark sauer. Die mit Soda gesättigte Lösung wurde eingedampft und durch die Kakodylreaktion Essigsäure nachgewiesen. Buttersäure war nicht vorhanden.

Feste Fettsäuren. Der Rest der Seifenlösung wurde mit 68 g Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt war, gekocht. Auch hier trat starkes Schäumen ein, auf der Fettschicht lagerte stets eine schaumartige Masse. Die abgeschiedenen Säuren (Schmelzpunkt 54 bis 55°) wurden nach dem Waschen in 200 g Alkohol heifs gelöst, die Lösung im Warmwassertrichter filtriert und zum Auskrystallisieren der festen Fettsäuren bei Seite gestellt. Dann wurden letztere abgepreſst (Gewicht etwa 75 g) und, da sie gelblich gefärbt waren, nochmals aus 80 g Alkohol umkrystallisiert und abgepreſst. Die alkoholische Lösung, die hauptsächlich Ölsäure enthielt, wurde auf Bleisalz verarbeitet.

Die aus 80 g Alkohol auskrystallisierte Fettsäure wog noch 55 g, zeigte einen Schmelzpunkt von 72 bis 73°, aus 60 g Alkohol nochmals

umkrystallisiert, schmolz sie bei 74,5°. Weiter wurde aus 60 g Alkohol umkrystallisiert, Schmelzpunkt dieser Säure 74,8°, die nächste Krystallisation aus 60 g Alkohol (Gewicht der Säure 45 g) schmolz bei 75°, die folgenden Krystallisationen zeigten sämtlich den Schmelzpunkt 75°.

Die so erhaltene Säure, deren Schmelzpunkt mit dem der Arachinsäure übereinstimmte, wog 40 g. Zur Reindarstellung wurde dieselbe mit Natronlauge verseift, die wässerige Lösung der Seife mit Schwefelsäure zersetzt (Zerstörung etwa gebildeten Äthylesters) und die abgeschiedene Fettsäure wieder auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Derselbe war ebenso wie bei den drei letzten Krystallisationen 75°.

Beim Verbrennen der Säure wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,3679 Substanz gaben 0,4146 H_2O und 1,0298 CO_2,
II. 0,3284 „ „ 0,3710 „ „ 0,9190 „

Berechnet für Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$:		Gefunden: I.	II.
C	76,43	76,34	76,32
H	12,73	12,52	12,55
O	10,84	11,14	11,13
	100,00	100,00	100,00

2 g dieser Säure wurden in Alkohol gelöst und zu der Lösung 1 g Silbernitrat, ebenso Ammoniak bis zum schwachen Vorwalten des letzteren gegeben. Der weifse Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, gepreſst und bei 75° getrocknet. Der Niederschlag blieb auch beim Trocknen blendend weifs.

I. 0,8158 Ag-Salz = 0,2075 Ag = 25,43 Proz. Ag,
II. 0,5263 Ag-Salz = 0,1350 Ag = 25,44 Proz. Ag.

Berechnet für Silberarachinat:
$C_{20}H_{39}AgO_2$ = 25,77 Proz. Ag.

Ferner wurde die bei 75° schmelzende Säure auf ihre Sättigungsfähigkeit untersucht.

2,4335 g Säure erforderten 0,4440 KOH = 18,01 Proz. zur Sättigung. Nach Rechnung verlangt Arachinsäure 18,24 Proz.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daſs die aus dem Makassaröl isolierte bei 75° schmelzende Säure identisch mit der Arachinsäure ist.

Die alkoholische Lösung der Fettsäuren 1. und 2. Pressung (aus 200 g und 80 g Alkohol) wurde mit 25 g Ätzkali heifs verseift, die Seife im Wasserbade mit einer konzentrierten wässerigen Lösung

von 88 g Bleiacetat zersetzt, der Alkohol gröfstenteils verdampft, die Masse mehrfach mit Wasser durchgearbeitet und dann zwischen den Händen das Pflaster malaxiert. Das Gewicht betrug nach dem Trocknen 170 g. Das Pflaster wurde dann noch im Dampfbade vollständig getrocknet und mit Äther maceriert. Von diesen 170 g hatten sich 120 g in Äther gelöst. Der im Wasserbade getrocknete Rückstand war heifs weich, erkaltet sehr spröde, liefs sich zwischen den Fingern leicht zerbröckeln und wog 50 g; derselbe wurde mit stark verdünnter Salzsäure (1 : 60) durch Kochen zersetzt. Dies gelang erst nach 6 Tagen. Die abgeschiedene Säure wog 32 g, dieselbe wurde in Alkohol heifs gelöst, die Lösung filtriert und zum Krystallisieren gebracht. Auf dem Filter war eine braune, bröcklige Masse zurückgeblieben.

Die aus Alkohol auskrystallisierte Fettsäure schmolz abgepreſst bei 63 bis 64°. Das Filtrat wurde mit Magnesiumacetat fraktioniert gefällt, der Niederschlag nach dem Waschen und Abpressen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) zersetzt, was sehr langsam geschieht; die erhaltene Säure schmolz bei 59°, die zweite Fällung bei 55 bis 56°, die dritte Fällung bei 51 bis 52°, die vierte Fällung ebenso wie vorher.

Die zwischen 56 bis 63° schmelzenden Säureportionen wurden aus Alkohol umkrystallisiert; Schmelzpunkt 65°, bei der zweiten Krystallisation 67°, der dritten Krystallisation 69°, der vierten Krystallisation 71,5°.

Die Reindarstellung der Arachinsäure durch weiteres Umkrystallisieren wurde aufgegeben, zumal diese Säureportion nur gering war; sie wog 4,5 g.

Die alkoholische Mutterlauge der vorher erhaltenen Arachinsäure wurde nun weiter, wie folgt, verarbeitet. Zunächst wurden die zwischen 51 bis 56° schmelzenden Säureportionen (p. 187) in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, mit der Mutterlauge gemischt und die Lösung im Wasserbade erwärmt. Diese Lösung wurde mit Magnesiumacetat versetzt und 24 Stunden bis zur völligen Abscheidung des Magnesiumsalzes, das hauptsächlich aus Arachinat bestehen mufste, bei Seite gestellt, dann der Niederschlag filtriert etc.

Das Filtrat wurde eingedampft, nach dem Verjagen des Alkohols wurde die Fettsäure mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, abfiltriert und gewaschen. Schmelzpunkt 49°, Gewicht 6,2 g. Nach dem Umkrystallisieren schmolz die Säure bei 53,5°. Der Schmelzpunkt stieg bei jeder folgenden Krystallisation in grofsen Zwischenräumen, bis er bei 62° konstant blieb. Es lag mithin Palmitinsäure vor, deren

Schmelzpunkt wohl anfangs durch anhaftende Ölsäure erniedrigt worden war.

Annähernd läfst sich der Gehalt der Fettsäuren an Palmitinsäure auf etwa 5 bis 6 Proz. schätzen.

1 g der Säure wurde mit 1 g Silbernitrat auf Silbersalz verarbeitet.

0,4657 g der bei 62° schmelzenden Säure gaben bei der Verbrennung 0,5208 g H_2O und 1,2784 CO_2.

Berechnet für Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$:		Gefunden:
C	75,00	74,94
H	12,50	12,41

Das Verbrennen des Ag-Salzes ergab:

0,3980 g Ag-Salz gaben 0,7768 g CO_2, 0,3076 g H_2O und 0,1159 Ag.

Berechnet für $C_{16}H_{31}AgO_2$:		Gefunden:
C	53,04	53,22
H	8,56	8,58
O	8,68	9,08
Ag	29,72	29,12
	100,00	100,00

Schmelzpunkt, Silbersalz und Verbrennung zeigen, dafs die erhaltene Säure Palmitinsäure ist. Die von v. Itallie angegebene Laurinsäure ist in dem Makassaröl nicht aufzufinden gewesen. Eine Säureportion so niederen Schmelzpunktes wurde überhaupt nicht erhalten, und es dürfte wohl v. Itallie eine durch Ölsäure verunreinigte Palmitinsäure vorgelegen haben.

Ölsäure. Um die Ölsäure aus der Ätherlösung des Bleioleats (p. 189) zu gewinnen, wurde wie nachstehend verfahren. Da die filtrierte Lösung beim Stehen noch etwas fettsaures Bleisalz als weifsen Bodensatz absonderte, so blieb dieselbe etwa 6 Wochen an einem kühlen Ort stehen, worauf die Lösung filtriert und mit 45 g Salzsäure zusammengeschüttelt wurde. Die Ätherlösung wurde nach Prüfung durch Schwefelammonium von dem abgeschiedenen Chlorblei abfiltriert, der Äther verdunstet, die zurückgebliebene Ölsäure mit heifsem Wasser gewaschen und dann im Dampfbade 6 Stunden getrocknet. Ausbeute 68 g. 2,6 g dieser Säure wurden in alkoholischer Lösung mit 1,5 g Silbernitrat versetzt, mit Ammoniak neutralisiert, der weifse Niederschlag mit Alkohol gewaschen, stark abgepreſst und getrocknet. Das bei 65 bis 70° getrocknete Salz besafs eine bräunlich-gelbe Farbe.

Beim Veraschen des Silberoleats gab 0,5333 Substanz 0,1471 Ag = 27,58 Proz. Ag. Berechnet für $C_{18}H_{33}O_2Ag$ = 27,68 Proz. Ag.

Als Jodzahl der aus dem Makassaröl abgeschiedenen Fettsäuren wurde die Zahl 62,95 gefunden, nimmt man die Jodzahl für reine Ölsäure mit 90,07 an, so berechnet sich daraus ein Gehalt von 69,8 Proz. Ölsäure in den freien Fettsäuren.

Ermittelung der Acetylzahl nach Benedikt. 40 g Makassaröl (gepreſstes) wurden mit 16 g KOH und etwas Alkohol verseift und dann die Masse im Wasserbade getrocknet. Die braune Seife wurde in Wasser gelöst, unter Zusatz von 45 g Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden, die mit heifsem Wasser ausgewaschen wurden.

20 g dieser Fettsäuren wurden mit ebensoviel Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler 2 Stunden gekocht, der Rückstand in ein hohes Becherglas mit heifsem Wasser eingetragen und zum Erkalten bei Seite gestellt. Die erstarrten Fettsäuren wurden dann noch dreimal mit Wasser je 1 bis 2 Stunden gekocht unter Durchleiten von Kohlensäure, um das Stofsen zu vermeiden (die Glasröhre war in eine Spitze ausgezogen). Zuletzt reagierte das Wasser fast gar nicht sauer. Die Fettsäuren wurden dann getrocknet und filtriert.

I. 1,6520 g acetylierte Fettsäuren verbrauchten 12,2 ccm einer alkoholischen Kalilauge.

Als Gegenversuch wurde die nicht mit Essigsäureanhydrid behandelte reine Fettsäure ebenfalls mit alkoholischer Kalilauge titriert.

II. 2,56 g reine Fettsäure verbrauchte 19,3 ccm derselben alkoholischen Kalilauge.

Bei I wurden 189,4 KOH auf 1000 g freier Fettsäure gebraucht.

Bei II genügte zu derselben Menge 192,9 KOH zur Sättigung.

Oxysäuren sind mithin in den Fettsäuren nicht vorhanden, die geringe Differenz rührt wohl daher, dafs die mit Essigsäureanhydrid behandelte Säure unvollständig getrocknet worden war.

Nach vorstehender Untersuchung besteht das Makassaröl aus den Glyceriden der Essig-, Öl-, Palmitin- und Arachinsäure. Ferner findet sich in dem Öl freie Blausäure. Die aus dem Öl abgeschiedenen Fettsäuren bestehen ungefähr aus 70 Proz. Ölsäure, 5 Proz. Palmitin- und 25 Proz. Arachinsäure.

Der Blausäuregehalt.

Obwohl anfänglich nur eine Untersuchung der chemischen Bestandteile des fetten Öles beabsichtigt war, führte das interessante Vorkommen

freier Blausäure in dem Öl zu einer weiteren Untersuchung der Samen überhaupt, welche namentlich die Ermittelung der Blausäurequelle bezweckte.

Wie schon erwähnt (p. 187), wurde bei der Destillation der freien Fettsäuren ein stark blausäurehaltiges Destillat erhalten. Auch nach der Methode von Lasaigne, Anstofsen des Öles mit metallischem Natrium, Glühen etc. entstand auf Zusatz von Salzsäure reichlich Berlinerblau.

Die Bestimmung des Blausäuregehaltes in dem Destillat konnte, da Verluste eingetreten waren, nur eine annähernde sein. Das Destillat aus 20 g Fett (p. 187) gebrauchte 1,2 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung = 0,0324 Proz. HCN. Die Bestimmung geschah nach der Liebig'schen Methode. Wurde die Destillation unter besonderen, weiter unten angegebenen Kautelen ausgeführt, so stieg der Cyanwasserstoffgehalt bis 0,05 Proz.

Aber nicht nur bei der Destillation, sondern auch ohne weitere Vorbereitung wurde durch Guajakkupferpapier, welches in das Ölgefäfs gehängt wurde, freie Blausäure gefunden. In dem gepreſsten Öl trat die Reaktion weit lebhafter, in dem durch Petroläther ausgezogenen schwächer ein. Der dem Makassaröl anhaftende eigentümliche Geruch nach Mohnöl besitzt übrigens in hohem Grade die Eigenschaft, den Blausäuregeruch zu verdecken.

Um den Gesamtgehalt an Blausäure in den Samen von *Schleichera trij.* zu bestimmen, wurden 25 g Cotyledonen gepulvert und mit 9 g Atzkali und 100 g Alkohol am Rückfluſskühler 2 Stunden hindurch gekocht, dann wurde zur Verjagung des Alkohols zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 300 g Wasser gelöst, 8,5 g Schwefelsäure, die vorher mit Wasser verdünnt war, zugesetzt, ebenso Bimsteinstücke und etwa 300 g abdestilliert. Das Destillat reagierte von Anfang bis Ende stark sauer, ebenso wurde Guajakkupferpapier stark gebläut. Namentlich war das zuerst übergehende Destillat sehr reich an HCN, weshalb zur Vorsicht ein gekrümmtes Glasrohr an das Ende des Kühlers angebracht war, welches in Wasser tauchte. Auf dem Destillat schwamm sehr wenig einer fettartigen Masse. Zunächst wurde die Gesamtsäure alkalimetrisch bestimmt. Es wurden verbraucht 10,25 ccm normaler Kalilauge, was auf Blausäure berechnet 0,27675 g entsprechen würde. Dann wurde mit Lauge übersättigt, etwas Chlornatrium zugegeben und nach Liebig die Blausäure bestimmt. Es wurden

verbraucht 28,45 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung = 0,15411 g HCN = 0,6164 Proz. Mithin waren aufser Blausäure noch andere flüchtige Säuren in den Samen vorhanden (Ameisensäure, Essigsäure).

Nimmt man an, dafs die Blausäure durch Zersetzen von Amygdalin entsteht,[1] so berechnet sich der Amygdalingehalt der Cotyledonen nach folgender Gleichung mit 9,99 Proz.

$$\underbrace{C_{20}H_{27}NO_{11}}_{437} + 2H_2O = C_{12}H_{24}O_{12} + C_6H_5 . CHO + \underbrace{HCN}_{27}.$$

War in den Samen Amygdalin wirklich noch als solches vorhanden, so durfte es nicht schwer fallen, dasselbe bei dem relativ hohen Gehalt in genügender Menge und Reinheit abzuscheiden. Die darauf hinzielenden Versuche wurden folgendermafsen angestellt.

Der von dem fetten Öle befreite Prefskuchen wurde möglichst fein gepulvert und die erhaltene Kleie, im Gewicht von 150 g, am Rückflufskühler mit je 450 g Alkohol (96 proz.) zweimal und dann zum dritten Male mit 300 g Alkohol je eine Stunde ausgekocht und jedesmal heifs abgeprefst.[2] Die gemischten, trüben Prefsflüssigkeiten wurden dann fast bis zum Kochen erhitzt und zwei Tage zum Klarwerden bei Seite gestellt. Aus dem erkalteten alkoholischen Auszuge hatte sich reichlich ein weifser Körper abgesetzt. Von diesem wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung auf etwa $^1/_4$ eingedunstet. Wiederum war eine erhebliche Menge des weifsen Körpers auskrystallisiert, welcher abfiltriert wurde. Beide Krystallisationen wurden vereinigt, mit Petroläther ausgewaschen, dann in etwa der 3- bis 4fachen Menge Alkohol (0,825) am Rückflufskühler heifs gelöst, filtriert und zum Krystallisieren bei Seite gestellt. Der Schmelzpunkt dieser zweiten Krystallisation war 70°. Nach zweimalig wiederholtem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 72,2° konstant. Der Körper krystallisierte in festen Warzen.

Das Resultat der Verbrennung war folgendes:

0,4136 g Substanz gab 1,1232 CO_2 und 0,4542 H_2O.

Berechnet auf Arachin $(C_{20}H_{39}O_2)_3C_3H_5$:		Gefunden:
C	77,61	77,43
H	12,52	12,50
O	9,87	10,07
	100,00	100,00

[1] Ein Teil des letzteren wird sicher beim Behandeln mit Ätzkali in Amygdalinsäure übergeführt, siehe Ladenburg, Handw. d. Ch. IV, 441.

[2] Methode von Wöhler und Liebig. Annalen d. Chem. u. Pharm. 22, 5.

Der Schmelzpunkt im Verein mit der Elementaranalyse charakterisieren den Körper als Arachin.

Die von dem Arachin befreite alkoholische Lösung wurde nun mit einem gleichen Volumen Äther gemischt. Es schied sich dabei eine flockige, weifse Masse aus, die beim Umrühren harzig zusammenballte. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde die äther-alkoholische Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit Äther abgespült und in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde einige Male mit Äther ausgeschüttelt (der abgedunstete Äther hinterliefs Fett), die wässerige Lösung im Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine zähe, nach dem Erkalten feste, gelbbräunlich gefärbte, klare Masse. Nach der Lasaigne'schen Methode geprüft, erwies sich dieselbe stickstofffrei. Auch Versuche, die Masse krystallinisch zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. Sie löste sich schwer in Weingeist; aus der Lösung schied sich beim Erkalten in erheblicher Menge ein wasserlöslicher, fester Körper ab, der einen etwas süfslichen Geschmack besafs und sowohl nach, wie vor dem Invertieren mit verdünnter Schwefelsäure alkalische Kupferlösung reduzierte. Diese Substanz war in Wasser leicht löslich, sie wurde mit Alkohol (85 proz.) heifs ausgezogen. Beim Erkalten schied sich ein leichtes, weifses Pulver ab, von etwas krystallinischer Struktur. Dasselbe veraschte vollständig, löste sich leicht in Wasser, sehr schwer in 95prozentigem Alkohol. Bei der Verbrennung wurden folgende Werte erhalten:

I. 0,3204 g Substanz gaben 0,4374 g CO_2 und 0,1901 g H_2O
II. 0,2136 g „ „ 0,2916 g CO_2 „ 0,1267 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$:		Gefunden: I.	II.
C	40,00	42,10	40,82	40,74
H	6,66	6,44	6,54	6,52
O	53,34	51,46	52,64	52,74
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen nähern sich der prozentischen Zusammensetzung des Traubenzuckers, jedoch war der Kohlenstoffgehalt stets zu hoch gefunden worden, so dafs reine Dextrose nicht vorliegen konnte. Auch reduzierte der fragliche Körper Fehling'sche Lösung vollständig erst nach dem Invertieren. Diese beiden Umstände machten es wahrscheinlich, dafs hier ein Gemisch von Dextrose mit Rohrzucker vorlag.

War Rohrzucker in den Samen wirklich vorhanden, so mufste die Hauptmenge desselben sich noch in den mit Alkohol erschöpften Preßrückständen befinden. Dieselben wurden mit der 4fachen Menge Wasser ausgekocht, heifs abgepreßt und die erkaltete Flüssigkeit filtriert. Das gelbliche Filtrat wurde im Wasserbade eingeengt und durch Tierkohle entfärbt. Beim weiteren Eindunsten resultierte ein sirupartiger Rückstand von süfsem Geschmack. Eine herausgenommene Probe wirkte auf Fehling'sche Lösung nicht ein. Die Reduktion erfolgte erst nach dem Invertieren. Die sirupartige Masse wurde noch warm mit 96prozentigem Alkohol versetzt, es schieden sich weifse Krystalle an den Wänden ab, die unter dem Mikroskop deutliche Prismen zeigten. Auch die wässerige Lösung dieser Krystalle wirkte erst nach dem Invertieren auf Fehling'sche Lösung ein. Die aus 200 g Preßrückständen erhaltene Menge war zu gering, um nach diesen Versuchen noch eine Verbrennung zu gestatten, jedoch ist im Verein mit den oben angeführten Analysen der Beweis erbracht, dafs der aus der äther-alkoholischen Lösung erhaltene Körper ein Gemenge von Rohrzucker und Traubenzucker ist.

Es war bei den Versuchen Amygdalin aus den Samen zu isolieren, solches zwar nicht erhalten worden, dagegen waren bereits zwei Zersetzungsprodukte desselben nachgewiesen worden. Das Bestreben ging nun dahin, auch das dritte Zersetzungsprodukt — den Benzaldehyd — aus den Samen zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 100 g Cotyledonen zu einer weichen Masse zerstofsen und mit Wasserdämpfen destilliert. Es wurden 300 g eines nach Blausäure riechenden Destillats aufgefangen. Eine direkte Abscheidung von Benzaldehyd konnte wegen der Löslichkeit desselben in Wasser nicht erwartet werden. Das Destillat wurde mit einer schwachen Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung versetzt und nach einigen Tagen filtriert. Das schwach alkalische Filtrat wurde im Wasserbade eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben nadelförmige Krystalle zurück, die alle Eigenschaften der Benzoesäure zeigten. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 120°. Es war also auch gelungen, das dritte Zersetzungsprodukt des Amygdalins nachzuweisen.

Da die Möglichkeit vorlag, dafs der hohe Wassergehalt der Samen, beim Zerstofsen desselben schon eine Zersetzung des Amygdalins herbeiführte, wurden die Cotyledonen, um diese Fehlerquelle zu beseitigen, mittels eines scharfen Messers in zarte Scheiben geschnitten und mit

entwässertem Alkohol digeriert. Nach acht Tagen wurde schnell abfiltriert und die Cotyledonen über Chlorcalcium im Exsiccator weiter getrocknet. Erst dann, nachdem die Feuchtigkeit möglichst beseitigt war, wurde entölt und nach der oben beschriebenen Methode weiter verfahren. Auch hier wurden nur die schon erwähnten Produkte erhalten.

Alle Versuche, die darauf hinzielten, das Amygdalin in Substanz abzuscheiden, führten zu negativen Resultaten, stets wurden stickstoffreie Materien erhalten, so dafs mit Sicherheit angenommen werden kann, dafs Amygdalin als solches in den Samen nicht vorhanden ist. Wenn es nach den vorhandenen Methoden mit Leichtigkeit gelingt, aus den ca. 3 Proz. Amygdalin enthaltenden bitteren Mandeln diese Substanz abzuscheiden, so müfste dies hier um so eher der Fall sein, da der aus der gefundenen Blausäure theoretisch berechnete Amygdalingehalt dreimal so grofs ist, als in den bitteren Mandeln.

Ähnliche Verhältnisse, wie bei den Samen von *Schleichera* sind übrigens im Pflanzenreiche durchaus nicht selten. Von den überaus zahlreichen Litteraturangaben, welche diesen Gegenstand behandeln, seien nur die Arbeiten von Ritthausen und Kreufsler, Henschen[1] Lehmann[2] erwähnt. Ferner brachte interessante Beiträge in dieser Richtung in neuester Zeit der Bericht des chemisch-pharmakologischen Laboratoriums von Buitenzorg auf Java.[3]

Wo es glückt, Amygdalin in der krystallisierbaren oder amorphen Form nachzuweisen, kann über die Erzeugung gefundener Blausäure kein Zweifel bestehen, anders verhält sich jedoch die Sache, wo nur Blausäure gefunden wird. In solchen Fällen ist man nicht berechtigt, die Anwesenheit von Amygdalin ohne weiteres anzunehmen, da die nachgewiesene Blausäure auch wohl anders, als durch Zersetzung des Amygdalins entstanden sein kann. Wo jedoch neben Blausäure noch Traubenzucker und Benzaldehyd in den Pflanzenteilen nachgewiesen werden kann, darf man mit vollem Recht die Blausäure vom Amygdalin ableiten, umsomehr, als in wasserreichen Organen schon während der Vegetation mehr oder weniger eine Zersetzung des Amygdalins ein-

---

[1] Upsala, Läkare Förenings-Förhandlinger VII, p. 412.

[2] Dorpat 1874, Lit. Nachw. No. 75.

[3] Greshoff, M. Ecrste Verslag van het onderzock naar de platen stoffen van Nederlandsch-Indië. Batavia 1890.

getreten sein kann. Vielleicht würde die Untersuchung anderer Pflanzenteile der *Schleichera trij.*, namentlich der Blüten, interessante Resultate in dieser Beziehung zu Tage fördern.

Breslau, im März 1891.

Das Lysol, seine Darstellung, Eigenschaften und Prüfung.

Von Dr. G. A. Raupenstrauch,
Vorsteher der pharm.-chem. Abteilung am Schmitt'schen Laboratorium zu Wiesbaden.

(Eingegangen den 23. IV. 1891.)

In der Litteratur der letzten Jahre wurde wiederholt darauf hingewiesen, dafs wir in den Homologen der Karbolsäure, insbesondere den Kresolen, ein hervorragend wirksames Mittel für Desinfektion und Antiseptik besitzen. Meines Wissens war es Delplanque, welcher zuerst auf Grund von mit den Kulturen verschiedener Mikroben angestellten Versuchen gezeigt hat, dafs Kresol (er prüfte die Metaverbindung) in seinen antiseptischen Eigenschaften die Karbolsäure übertrifft und derselben an Giftigkeit weit nachsteht, da die toxische Wirkung derselben viermal geringer ist als die der Karbolsäure.[1] Die höheren Phenole, Kresole etc., bilden einen Bestandteil einiger Teerölfraktionen, sowie der bei der Karbolsäuredarstellung erhaltenen Nebenprodukte, welche jährlich in enormen Quantitäten gewonnen werden. Nach Schultz (Die Chemie des Steinkohlenteers 2. Auflage) erhält u. a. eine englische Fabrik, welche jährlich ca. 112 000 000 l = 126 000 000 kg Teer destilliert, etwa 37 550 000 l Kreosotöl. Von den Fabriken, wo sich derartige Produkte häufig in gröfseren Mengen ansammeln, werden dieselben vielfach unter dem Namen „rohe Karbolsäure" abgestofsen. Die Präparate indessen, wie sie unter letzterem Namen leider noch immer in dem Handel vorkommen, sind in der ihnen eigenen Beschaffenheit für die Desinfektion beinahe wertlos. Ich

[1] Bull. thérap.; Repert. d. Chem.-Ztg. 1888, 325.

habe vor etwa 2 Jahren gelegentlich einer im Auftrage der hiesigen Polizeibehörde ausgeführten umfassenden Untersuchung derartiger handelsüblicher roher Karbolsäuren darauf hingewiesen,[1] dafs neben der Ungleichmäfsigkeit, insbesondere die Unlöslichkeit derartiger Öle in Wasser einer Verwendung derselben zu Desinfektionszwecken im Wege steht. Die neueren Pharmakopöen haben die rohe Karbolsäure auch nicht in ihren Schatz aufgenommen, und man kann dieses Mittel heute wohl mit Recht aus der Reihe rationeller Desinfektionsmittel streichen. Die Frage nach einem mit Rücksicht auf verläfsliche Wirksamkeit und durch relative Ungefährlichkeit sowie entsprechenden Preis bedingte allgemeine Anwendbarkeit geeigneten Mittel für die Desinfektion ist aber eine offene geblieben und hat immer wieder zu jenen Teerölen zurückgeführt, in welchen man ein für den gedachten Zweck so wertvolles Ausgangsmaterial in grofsen Mengen billig zur Verfügung hat. Die ersten Versuche, solche Teeröle in Wasser löslich und dadurch für die Desinfektion verwendbar zu machen, wurden bekanntlich im hygienischen Insitut zu Berlin ausgeführt, wo Laplace durch Vermischen von 25proz. roher Karbolsäure mit gleichen Teilen roher Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches eine homogene, sirupartige Masse erhielt, welche sich nach dem Erkalten in Wasser leicht und schnell löste und hervorragende desinfizierende Wirkung besafs.[2] Solche Mischungen, nur in etwas anderen Mengenverhältnissen und nicht durch Erhitzen, sondern in der Kälte dargestellt, haben auch erfolgreiche Verwendung bei der Desinfektion von Überschwemmungsgebieten u. s. w. gefunden.[3]

Der stark saure Charakter derartiger Schwefelkarbolsäuremischungen, durch welche die verschiedensten Stoffe angegriffen resp. zerstört werden, bildet aber einen Übelstand und gestattet deren Anwendung nur in vereinzelten Fällen. Aus dem gleichen Bestreben, Teeröle obengedachter Art durch eine bessere Verteilbarkeit für die Verwendung geeignet zu machen, ist eine Reihe bekannter Präparate hervorgegangen, welche das gemeinsam haben, dafs sie mit Wasser vermischt eine

---

[1] Pharm.-Ztg. 1889, p. 250.

[2] Deutsche med. Wochenschr. 1888, p. 121.

[3] Veröffentlichungen d. kaiserl. Gesundheitsamtes 1888, p. 263; vergl. H. Jaeger, Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte Bd. V, p. 276, 1889. Ohlmüller, das., Bd. 1890 VI, p. 90 ff.; C. Fraenkel, Zeitschr. f. Hygiene 1889 VI. Bd., p. 521 ff.

Emulsion geben. — Hierher gehören die Kreoline, das Kresolin, Little's soluble Phenyle u. s. w. Man hat sich lange bemüht, das Geheimnis, welches besonders über die Kreoline ausgebreitet wurde, zu lüften und einesteils die Art der Darstellung auf Grund der Ermittelung der Zusammensetzung, andererseits das wirksame Prinzip in denselben festzustellen. Eine gewisse Verwirrung kam dadurch hinzu, dafs wir in den beiden Hauptrepräsentanten — dem englischen und dem Artmann'schen Kreolin — zwei vollkommen verschiedenartige Präparate vor uns haben, in denen, wie wir ja heute wissen, auch das emulgierende Agens ein verschiedenes ist, in dem ersteren Falle eine Harzseife, in dem letzteren die durch Behandeln der von Phenolen befreiten Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure und Neutralisieren des Produktes erhaltenen Alkalisalze der Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe. Bezüglich der Darstellung von Präparaten, welche dem englischen Kreolin entsprechen, haben Otto und Beckurts zuerst Angaben gemacht,[1] nach welchen es gelingt, dem Kreolin gleichwertige Produkte herzustellen.

Schon damals habe ich ebenfalls diesbezügliche Versuche angestellt und insbesondere in Weiterführung der eingangs erwähnten Untersuchungen roher Karbolsäuren die Bedingungen studiert, unter welchen die verschiedenen Fraktionen der Teerdestillation, sowie einzelne Körpergruppen daraus, in einfacher Weise in einen besser verteilbaren resp. in wasserlöslichen Zustand überführt werden könnten.

Zunächst wurden Versuche mittels verschiedenen aus Harzen resp. Gummiharzen, so aus Colophonium, Elemi, Mastix, Guajakharz, Benzoe, Olibanum, Ammoniak etc. dargestellten Seifen angestellt. Die Harze wurden mit der ihrer Verseifungszahl entsprechenden Menge Ätzkali (in wässeriger Lösung 1 : 2) unter Zusatz von Alkohol verseift und der Alkohol am Wasserbade abgedampft. Die auf diese Weise erhaltene Seife wurde mit Teerölen von verschiedenem Gehalt, so 20, 50 und 90 Proz., an Phenolen in einem ungefähr dem Seifengehalt des Kreolins entsprechenden Verhältnis, und zwar mit der je nach dem Phenolgehalt zwei- bis dreifachen Menge Teeröl, durch Erwärmen am Wasserbade vermischt. Die Harzseifen lösten sich dabei mehr oder weniger leicht in dem Teeröl; einzelne ballten sich, besonders mit kohlenwasserstoffreichen Teerölen, zu Klumpen zusammen und liefsen sich nur schwer

[1] Pharm. Centralh. vom 11. April 1889: Archiv d. Pharm. 1889. p. 412.

zu einer homogenen Mischung verrühren. Die so erhaltenen Lösungen der Harzseifen in dem Teeröl gaben bei dem Vermischen mit Wasser, wie solches Schenkel schon früher erwähnt hatte,[1] Emulsionen. Auf diese Weise gelang es, insbesondere mittels Colophonium und Ammoniakgummi, Präparate herzustellen, welche dem Kreolin ebenbürtig waren. Damit schien aber doch nur ein Schritt vorwärts gethan, denn als eigentliches Ziel mufste eine vollständige Wasserlöslichkeit der Teeröle, wodurch die allgemein bekannten Übelstände einer undurchsichtigen milchigen Flüssigkeit behoben würden, angestrebt werden. In der Litteratur war damals (mit Ausnahme des erwähnten Laplace'schen Verfahrens mittels Schwefelsäure) eine Angabe über ein Verfahren zur Wasserlöslichmachung von Teerölen nicht zu finden. Ich mufs dieses erwähnen, weil nach Abschlufs der folgenden Untersuchungen und nachdem deren hauptsächliche Ergebnisse bereits am 8. Mai 1889 in einer Patentanmeldung niedergelegt worden waren, mehrere Arbeiten u. a. von Henle,[2] Nocht,[3] Fraenkel[4] und Schneider[5] veröffentlicht wurden, welche, wenn auch in anderer Art, zufällig die gleiche Frage zum Gegenstand hatten, denen ich aber das Verdienst, öffentlich zuerst die Aufmerksamkeit auf den Wert derartiger wasserlöslicher Teerölpräparate gelenkt zu haben, nicht bestreiten will. Äufsere Umstände waren es, welche mir damals eine Publikation nicht möglich machten. In der Arbeit „Zur Kreolinfrage" citierte Schneider auch eine mir erst später bekannt gewordene Publikation H. Hager's[6] über das Schenkel'sche Sapokarbol, von dem mir damals nur bekannt war, dafs dasselbe, wie Schenkel selbst erklärte (Chem.-Ztg. 1888, 1, 186 und 1887, 2, 1229), ein mit dem Kreolin identisches, mit Wasser eine Emulsion gebendes Präparat sei. In der Publikation Hager's sind allerdings einige Eigenschaften, sowie verschiedene Verwendungsarten eines wasserlöslichen Sapokarbols beschrieben, von der Zusammensetzung und dem Verfahren der Darstellung derartiger Präparate ist indessen auch dort mit keinem Worte die Rede, wie auch positive Angaben über den desinfizierenden Wert fehlen.

---

[1] Chem.-Ztg. 1888, p. 186.
[2] Archiv f. Hyg. 1889, p. 188 ff.
[3] Zeitschr. f. Hyg. 1889, p. 521 ff.
[4] Zeitschr. f. Hyg. 1889, Bd. VI, 521 ff.
[5] Pharm. Centrah. XXX, No. 34, v. 22. Aug. 1889.
[6] Pharm. Centralh. XXV, p. 290.

Was zunächst die Löslichkeit verschiedener Teeröle in Wasser anbelangt, so habe ich dieselbe bestimmt, indem ich sogen. rohe Karbolsäure mit einem verschieden hohen Gehalt an Phenolen mit heifsem Wasser, in welchem die Löslichkeit etwas höher ist, als in kaltem, schüttelte und unter öfterem Schütteln abkühlen liefs. Von der bei 15 Grad abfiltrierten wässerigen Lösung wurde eine gemessene Menge mit Kochsalz gessättigt. Die Teerölbestandteile scheiden sich ölförmig, bei kohlenwasserstoffreichen Präparaten zum Teil flockig aus. Dieselben konnten durch direktes Ablesen in einer graduierten Bürette bestimmt oder in Äther aufgenommen, nach Abdunsten eines aliquoten Teils der ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und nicht zu langem Trocknen über Schwefelsäure gewogen werden. Die Phenole sind in gesättigter Chlornatriumlösung nicht absolut unlöslich, was man leicht nachweisen kann, indem man dieselbe mit Chloroform ausschüttelt und den Chloroformauszug mit einem Stückchen Ätzkali erwärmt; es tritt die für Phenole charakteristische Rotfärbung auf. Die Menge ist jedoch nicht so grofs, dafs sie das Resultat wesentlich beeinflussen würde. Von 20proz. roher Karbolsäure lösten sich in Wasser nicht mehr als 0,2 Proz., von 50proz. 0,3 und von 90proz. 0,7 Proz. Die Hauptmenge des Teeröles bleibt in grofsen, auf dem Boden des Gefäfses sich sammelnden Tropfen ungelöst. In der Praxis, etwa bei dem Hineingiefsen in Senkgruben und dergleichen, stellen sich natürlich die Löslichkeitsverhältnisse noch viel ungünstiger, da ein längeres Schütteln oder Rühren ausgeschlossen ist. Es kann also auch eine desinfizierende Wirkung nicht erwartet werden, da doch die erste Bedingung für dieselbe wäre, dafs das Mittel, welches die Mikroorganismen vernichten soll, mit ihnen in Berührung kommt.

Darstellung wasserlöslicher Teeröle.

Die mannigfachen Versuche, die Löslichkeit der Teeröle in Wasser zu erhöhen, ohne die Bestandteile derselben, besonders die Phenole, chemisch zu verändern und ohne dadurch zugleich die desinfizierende Wirksamkeit zu verringern, hatten einen nur wenig befriedigenden Erfolg. Insbesondere schien von allen versuchten Mitteln mit Rücksicht auf die Eigenschaften und den Preis keines für die allgemeine Anwendbarkeit geeignet. Dagegen gelang es in folgender Weise den gewünschen Zweck zu erfüllen: Neben anderen Lösungsmitteln vermögen auch die fetten Öle und Fette, event. bei dem Erwärmen, die

Teeröle aufzulösen. Wurde nun eine solche Lösung des Teeröles in dem fetten Öl mit der zur Verseifung des letzteren nötigen Menge Alkali in wässeriger Lösung vermischt, zur Beschleunigung der Verseifung eine entsprechende Menge Alkohol zugesetzt und das Gemisch auf dem Dampfbade mit Rückflufskühler erwärmt, so vollzog sich in kurzer Zeit eine vollständige Verseifung, und man erhielt eine homogene Flüssigkeit, welche mit Wasser in jedem Verhältnis eine klare Lösung gab. Der Alkohol konnte gröfstenteils wieder verjagt werden, ohne dafs die Löslichkeit des Präparates beeinträchtigt wurde. Auf diese Weise gelang es, unter Wahl entsprechender Mengenverhältnisse, Teeröle von der verschiedensten Zusammensetzung, und zwar reine Kohlenwasserstoffe von verschieden hohem Siedepunkt, dann Teeröle mit verschiedenem Gehalt an Phenolen bis zu der sogenannten 100 proz. rohen Karbolsäure, sowie die reinen Kresole in vollständig wasserlöslichen Zustand überzuführen. Die Zusammensetzung der Teeröle kompliziert natürlich die zu wählenden Verhältnisse der angewandten Substanzen. Im allgemeinen wird die Löslichkeit mit zunehmendem Gehalt der Teeröle an Kohlenwasserstoffen und hier wieder mit dem Steigen des Siedepunktes derselben geringer. Gleichwohl gelingt es auch, Teeröle mit einem Gehalt von selbst über 80 Proz. an Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt über 200° bis zu einer Menge von 30 Proz., bei phenolreichen Teerölen über 50 Proz. des Präparates in vollständig wasserlöslichen Zustand überzuführen. Mit manchen Teerölen, welche von der Teerdestillation herrührende ketonartige Zersetzungsprodukte enthalten, gelingt es überhaupt schwer, wasserlösliche Produkte zu erhalten. Dagegen kann man mittels des angeführten Verfahrens Petroleum, Terpentinöl und dergleichen wasserlöslich machen, und zwar in überraschend hohen Mengenverhältnissen.

Weitere Versuche zeigten dann, dafs sich, was a priori nicht vorauszusagen war, bei Anwendung phenolreicher Teeröle, die Verseifung des fetten Öles auch ohne Anwendung von Alkohol bei der Temperatur des Dampfbades vollständig und rasch vollzieht. Es wird also durch die Affinität der Phenole zu dem Alkali die saponifizierende Kraft des letzteren in der Wärme nicht beeinträchtigt. Die Phenole geben vielmehr mit dem Fett und der Lauge eine homogene, klare Flüssigkeit, sie wirken als Lösungsmittel und fördern als solches den Verseifungsprozefs. Im allgemeinen verhalten sich nicht alle Fette gleich, insbesondere geben diejenigen, zu deren Komponenten Stearin-

säure gehört, weniger gut lösliche Präparate. Auch Harze können an Stelle der Fettsäure treten. Doch erhält man bei derartigen Präparaten nur bis zu einem Gehalt von etwa 15 bis 20 Proz. an kohlenwasserstoffreichem Teeröl auf Wasserzusatz Lösungen, bei höherem Gehalt scheiden sich Öltröpfchen aus, man erhält Emulsionen. Dasselbe ist auch der Fall bei dem Vermischen der meisten Teeröle mit fertigen Seifen. Bei gewissen Teerölen, insbesondere sehr phenolreichen, gelingt es auch durch Zusammenschmelzen mit Seifen, insbesondere Schmierseifen, wasserlösliche Präparate zu erzielen. Die zuerst beschriebene Darstellungsweise bildet aber auch demgegenüber eine Vereinfachung, weil sie das gesonderte Kochen der Seife, das lästige Aussalzen oder Eindampfen derselben u. s. w. überflüssig macht und hat auch den Vorteil, dafs es mit Hilfe derselben in leichter Weise gelingt, vollständig gleichmäfsige und neutrale Präparate zu erzielen, ein Umstand, auf welchen ich später zurückkommen werde. Bei Anwendung richtiger Mengenverhältnisse an Alkali sind in dem fertigen, wasserlöslichen Präparat die Phenole, wie diesbezügliche Versuche ergeben haben, in freiem, ungebundenem Zustand erhalten.

War durch das beschriebene, in entsprechender Weise schon in der Patentschrift No. 52 129 (vom 8. Mai 1889) gekennzeichnete Verfahren[1] die Möglichkeit geboten, die an sich schmierigen, klebrigen Teeröle, sowohl kohlenwasserstoff- als phenolreiche, auf einfache Weise in eine Form überzuführen, in welcher sie infolge der Wasserlöslichkeit für eine Reihe von Verwendungsarten geeignet sind, so blieb mit Rücksicht auf ein Präparat für den speziellen Zweck der Desinfektion immerhin die Frage offen, ob die Bestandteile, insbesondere die Phenole, durch die Verarbeitung resp. durch die Zusätze nicht in ihrer Wirksamkeit beinträchtigt werden. Hat doch Koch in seiner grundlegenden Arbeit „Über Desinfektion“[2] bereits darauf hingewiesen,

---

[1] Patentanspruch 1 hat folgenden Wortlaut: 1. Verfahren, um Teeröle vollständig wasserlöslich zu machen, gekennzeichnet durch die Behandlung des Teeröles mit einem Fett (fetten Öl) oder einem Harz, oder einer Fett- oder einer Harzsäure und einer Base (vorzugsweise einem Alkali) in wässeriger Lösung, wobei das Teeröl einer gegenseitigen innigen Einwirkung mit den genannten Substanzen — bezw. mit dem Reaktionsprodukt derselben — eventuell unter Zusatz eines Alkohols ausgesetzt wird.

[2] Mitteil. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1881.

dafs verschiedene Desinficientien in gewissen Lösungsmitteln gelöst (z. B. Karbolsäure in Alkohol oder in Öl) auch nicht die geringste desinfizierende Wirkung äufsern. Des weiteren handelte es sich um die Frage, welche von den Bestandteilen der Teeröle die höchste desinfizierende Wirkung haben. In dieser Beziehung lieferten die Ergebnisse einer früheren, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Val. Gerlach ausgeführten Untersuchung über die wirksamen Bestandteile des Kreolins einen gewissen Anhaltspunkt. Diese Versuche waren in der Weise angestellt worden, dafs ich die verschiedenen Fraktionen der aus dem Kreolin isolierten Teeröle, sowie die von Phenolen getrennten Kohlenwasserstoffe und die Phenole durch Vermischen mit Harzseife und Wasser in bestimmten Verhältnissen wieder in Emulsion brachte. Die Emulsionen wurden von Herrn Dr. Gerlach an der hiesigen bakteriologischen Abteilung untersucht. Die Versuche hatten ergeben, dafs, wie auch Henle, unabhängig von uns, gefunden hat,[1] sowohl den Kohlenwasserstoffen, als der Harzseife eine gewisse antimykotische Wirksamkeit zukommt; am wirksamsten aber hat sich die Fraktion zwischen etwa 190 bis 210°, welche die Kresole enthält, erwiesen.

Was speziell den Einfluſs der Seife auf die Wirksamkeit anbelangt, so haben dann zahlreiche spätere Versuche gezeigt, dafs in Gemischen von Teerölen mit Seife sich die Wirkung der einzelnen Bestandteile nicht nur summiert, sondern förmlich multipliziert. Eine besonders hohe desinfizierende Wirkung hat sich bei einem unterdessen in den Handel gebrachten, heute bereits bekannten Repräsentanten derartiger Teeröle, dem für Zwecke der Desinfektion und Antiseptik eingeführten Lysol ergeben. Das letztere findet als geschätztes Desinficiens bereits ausgedehnte Verwendung. Es mögen daher in folgendem, wiewohl aus speziellen Untersuchungen, insbesondere von C. Engler[2] u. a. bereits manches bekannt ist, die Eigenschaften, das Verhalten sowie die für den praktischen Gebrauch wichtige Prüfung des Lysols zusammenfassend besprochen werden.

Eigenschaften des Lysols.

Das Lysol (aus λύσις, Lösung und Kresol) stellt eine braune, ölartig aussehende, klare Flüssigkeit dar von schwach aromatischem,

[1] Archiv f. Hyg. 1889, Bd. IX, p. 188 bis 223.
[2] Pharm. Centralh. 1890, No. 31.

kreosotartigem Geruch. Bei dem Vermischen desselben mit Wasser kann man ein eigenartiges Verhalten beobachten. Gießt man nämlich wenig Wasser zu Lysol, so tritt sofort klare Lösung ein, die Mischung bleibt flüssig. Bei weiterem Wasserzusatz unter Umrühren bleibt die Mischung ebenfalls klar, sie nimmt aber allmählich eine halbfeste Konsistenz an, worauf sie bei fortgesetztem Wasserzusatz wieder mehr und mehr dünnflüssig wird. Es löst sich also anfangs eine gewisse Menge Wasser in dem Lysol, dann tritt gewissermaßen ein Gleichgewichtszustand der Sättigung ein, es entsteht wohl auch eine Trübung, welche aber bei dem Erwärmen verschwindet, während mit mehr Wasser dann Lösung des Lysols in letzterem stattfindet. Lysol und Wasser sind also in jedem Verhältnis löslich. Die mit destilliertem Wasser dargestellten Lösungen trüben sich, in verschlossenen Gefäßen aus hartem Glas aufbewahrt, auch bei längerem Stehen nicht. Mit kalkhaltigem Leitungswasser dargestellte Lösungen geben infolge der Bildung von Kalkseife eine geringe Trübung, welche aber nach Versuchen Gerlach's (l. c.) sowie Simmond's[1] die desinfizierende Wirkung nicht beeinträchtigt. Die wässerige Lösung des Lysols fühlt sich, auf die Hand gegossen, seifig an, schäumt bei dem Waschen, reinigt viel besser als Seife und wirkt nicht ätzend, macht vielmehr in einer Konzentration von etwa 1 bis 5 Proz., je nach der persönlichen Empfindlichkeit, die Haut weich und geschmeidig. In der Konzentration von etwa 0,3 Proz. werden Schleimhäute, wie der Mundhöhle u. s. w., nicht angegriffen, bei größerer Konzentration tritt hier Brennen auf, das aber nach Abspülen mit Wasser wieder verschwindet.

Mit Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol ist das Lysol in jedem Verhältnis klar mischbar; die Mischung mit den beiden ersteren bleibt auf Wasserzusatz klar; ebenso verhält es sich gegen Glycerin. Mit Äthyläther mischt sich das Lysol bis zu etwa der zehnfachen Menge seines Volumens klar, auf weiteren Zusatz von Äther tritt Trübung ein. Mit Petroläther in jedem Verhältnis klar mischbar, giebt eine solche Mischung bis zu mehr als mit dem gleichen Volumen Petroläther auf Wasserzusatz noch klare Lösung; ähnlich ist das Verhalten mit Benzin und Petroleum. Mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, ebenfalls in jedem Verhältnis löslich, erhält man bei den beiden ersten auf Wasserzusatz schöne Emulsionen, bei Chloroform einen Niederschlag.

[1] Jahrb. d. Hamb. Staatskrankenanstalten I, 1889.

Auch mit fetten Ölen und Fetten (event. nach dem Schmelzen) löst sich Lysol. Die Lösungen resp. Mischungen vermögen, bei nicht zu hohem Gehalt an Fett, Wasser so ziemlich in allen Verhältnissen aufzunehmen, dabei ist die Konsistenz wechselnd von der einer Seife bis zur flüssigen Form einer Emulsion. Durch die Eigentümlichkeit einer wässerigen Lysollösung, Fett emulgieren zu können, sowie durch das grofse Lösungsvermögen gegenüber verschiedenen Substanzen, in Verbindung mit der mechanischen Wirkung des Seifenschaumes, sind die hervorragenden reinigenden Eigenschaften, welche in Wäschereien, beim Wollwaschen u. s. w. beobachtet worden sind, erklärlich. Diese reinigenden Eigenschaften des Lysols erscheinen insoweit als ein Vorzug, als dadurch die Verwendung im Krankenzimmer zum Abwaschen von Möbeln, Boden u. s. w. auch bei dem Laienpublikum beliebter und dadurch eine umfangreichere Desinfektion, die im allgemeinen Interesse nur erwünscht sein kann, bedingt wird.

Auf Metalle wirkt die wässerige Lysollösung im allgemeinen nicht ein; Messer, Scheeren und dergleichen können tagelang in der Lysollösung liegen, ohne auch nur im geringsten blind zu werden, ein Umstand, welcher besonders bei der Desinfektion der Instrumente des Chirurgen hervorgehoben worden ist.

Die Reaktion des Lysols mufs man als neutral bezeichnen. Hierzu jedoch ist zu bemerken, dafs man die Reaktion, wie solches bei Seifen geschieht, in alkoholischer Lösung mit Phenolphthaleïn vornehmen mufs. In der wässerigen Lysollösung entsteht mit letzterem Rotfärbung, in alkoholischer nicht. Man könnte annehmen, dafs die Verseifung in dem Lysol nicht vollständig, dafs ein Teil unverseiften Fettes und freies Alkali vorhanden sei, welche sich in alkoholischer Lösung bei rasch erfolgender Verseifung binden. Dieses ist jedoch nicht der Fall, die Rotfärbung der wässerigen Lösung beruht nicht auf einem Überschufs an Alkali, sonder darauf, dafs durch das Wasser aus der neutralen Seife basische, welche Phenolphthaleïnlösung rötet, und saure Seife gebildet wird. Man kann sich davon leicht überzeugen, indem man eine alkoholische Lösung des Lysols, welche durch Phenolphthaleïn nicht gerötet wird, in welcher also die Verseifung vollständig wäre, mit Wasser verdünnt. Es tritt allmählich Rotfärbung auf, welche bei fortgesetztem Verdünnen mit Wasser intensiver wird. — Dafs in dem Lysol kein Überschufs an Alkali enthalten ist, geht auch aus Engler's Untersuchungen her-

vor,[1] welcher bestätigen konnte, dafs die Menge des Alkali gerade ausreicht, um das betreffende fette Öl zu verseifen. Auch konnte Engler den Nachweis führen, dafs die Kresole in dem Lysol in freiem, ungebundenem Zustand enthalten sind, da es gelang, dieselben durch Destillation beinahe quantitativ vollständig überzutreiben. In dem Verhalten der alkoholischen Lysollösung zu Phenolphthaleïn liegt eine Bestätigung davon. Durch die Anwesenheit von Phenolen wird die Empfindlichkeit des Phenolphthaleïns gegen Alkali zwar um ein geringes vermindert, die Alkalisalze der Phenole geben indessen auch bei Überschufs von Phenolen Rotfärbung. Ein Überschufs an Alkali, auch wenn dasselbe einen Teil der Kresole gebunden hätte, würde sich also mit Phenolphthaleïn zu erkennen geben.

Lackmus ist zur Bestimmung der Reaktion bei Lysol ungeeignet, da derselbe auch durch überfettete, sogenannte saure Seifen gebläut wird. (Vergl. Geifsler, Pharm. Centralh. 1889, p. 673, Rotondi, Seifenfabrikant 1886, p. 284). Vielleicht sind die Angaben von M. Schottelius, Behring u. s. w., dafs die in dem Lysol enthaltenen Kresole sich in einer alkalischen Lösung befinden, auf die Verwendung von Lackmus als Indikator oder auf die Ausführung der Reaktion mit Phenolphthaleïn in wässeriger Lösung zurückzuführen. Ein gewisser Überschufs an Alkali würde vielleicht für manche Verwendungsarten einen Vorteil bringen, insoweit, als sich die Wirksamkeit einigen Bakterienarten gegenüber erhöhen liefse, analog der Angabe Behring's, dafs es nur von dem Alkaligehalt der Seifen abhängt, welchen desinfizierenden Wert dieselben besitzen.[2] Die Nachteile bei manchen Verwendungsarten, wie z. B. die ätzende Wirkung von freiem Alkali auf die Haut u. s. w., schienen indessen diesen Vorteil zu überwiegen, so dafs bei der Fabrikation eine neutrale Reaktion des Präparates am zweckmäfsigsten erschien. Dieselbe läfst sich auch technisch, wenn etwa bei der Verseifung ein geringer Überschufs an Lauge vorhanden war, leicht erreichen, indem man eine durch Titration ermittelte Menge Harzsäure zusetzt. Übrigens hat das neutrale Präparat eine so hohe desinfizierende Wirksamkeit gezeigt, dafs eine Erhöhung derselben auf Kosten der übrigen schätzbaren Eigenschaften nicht nötig erschien.

---

[1] Pharm. Centralh. 1890, No. 31.

[2] Zeitschr. f. Hyg. 1890, IX, p. 414.

Die desinfizierende Wirkung des Lysols ist mannigfach untersucht worden.[1]

Aus dem Ergebnis vergleichender Untersuchungsreihen konnte Professor M. Schottelius den Schlufs ziehen, „dafs wir in dem Lysol ein neues, äufserst wirksames Desinfektionsmittel besitzen, welches den bekannteren der aus den schweren Teerölen stammenden Desinficientien, speziell der Karbolsäure und dem Kreolin, an antimykotischer Kraft überlegen ist"; während Gerlach die Ergebnisse seiner Arbeit wie folgt resumiert:

1. Das Lysol ist nicht allein in Reinkulturen, sondern auch in Bakteriengemischen wirksamer als Karbolsäure und Kreolin.
2. Die Desinfektion der Hände gelingt bei ausschliefslicher Verwendung einer 1proz. Lysollösung ohne Anwendung von Seife.
3. Zum Keimfreimachen infektiöser Sputa und Stühle leistet es bei weitem mehr als alle übrigen Desinfektionsmittel.
4. Durch Besprayen der Wände mittels 3proz. Lysollösung werden dieselben keimfrei gemacht.
5. Das Lysol ist von den Antisepticis, welche sich bezüglich ihrer Wirksamkeit mit demselben vergleichen lassen (insbesondere Karbolsäure, Kreolin, Sublimat) das bei weitem ungiftigste.

[1] Vergl. u. a. M. Schottelius, Vergleichende Untersuchungen über die desinfizierende Wirkung einiger Teerprodukte (Münchener Med. Wochenschr. 1890, No. 20.) — V. Gerlach, Über Lysol. (Zeitschr. f. Hyg. 10. Bd., p. 167 bis 196, 1891.) — Simmonds, Über die Desinfektion der Fäces mit Lysol. (Jahrb. d. Hamb. Staatskrankenanstalten, 1, 1889.) — J. Neudörfer, Von der Antiseptik zur Aseptik. (Klin. Zeit- u. Streitfragen 4. Bd. 9. Hft. 1890, p. 357 u. 361.) — J. Gaub (du Gers), Du Lysol, Paris 1890. — Cramer und Wehmer, Über die Anwendung des Lysols in der Praxis. (Berl. Klin. Wochenschr. 1890, p. 1188 ff.) — Behring, Über Desinfektion, Desinfektionsmittel und Desinfektionsmethoden. (Zeitschr. f. Hyg. 9, p. 395 ff. 1890.) — O. Boer, Über die Leistungsfähigkeit mehrerer chem. Desinfektionsmittel bei einigen für den Menschen pathogenen Bakterien. (Zeitschr. f. Hyg. 9, p, 479 ff., 1890.) — Michelsen, Centralbl. f. Gynäkol. 1891, p. 6. — Remouchamps und Sugg, L'acide phénique, la créoline et le lysol. (Mouvement hygiénique. Bruges 1890.) — Meissen, Deutsche Medizinal-Ztg. 1890, p. 1191. — Haug, Münchener Med. Wochenschr. 1891, No. 11. — Lemke, Therap. Notiz. über Lysol. (Zeitschr. f. Veterinärk. 1890, No. 9.)

Die drei Faktoren, welche überhaupt maßgebend sind für die Bestimmung der Desinfektionskraft irgendeines Stoffes und deren Wechselwirkung bei einem Vergleich verschiedener Desinfektionsmittel unter einander in Rücksicht zu nehmen ist, bestehen nach Schottelius:

1. in dem Konzentrationsgrade resp. der Menge des betreffenden Desinficiens und in der Art seiner Verteilung;
2. in der zeitlichen Einwirkung desselben;
3. in der Bakterienart und seiner Entwickelungsform, auf welche das Desinfektionsmittel einwirken soll.

Bezüglich des ersten Punktes kann wohl mit Schottelius als feststehend anerkannt werden, „daß eine Lösung als feinste Art der Verteilung die günstigsten Bedingungen bietet für die Einwirkung von Desinfektionsmitteln auf flüssige oder feste Materialien; diese Bedingung erfüllt das Lysol, da es sich in beliebigen Konzentrationsgraden dauernd als klare Lösung erhält."

Was die zeitliche Einwirkung anbelangt, so hat Schottelius eine Zeitdauer von 20 Minuten als diejenige erkannt, welche, dem praktischen Bedürfnis entsprechend, ausreicht, um mit einer verhältnismäßig sehr geringen Menge Lysol auch die Dauerformen der widerstandsfähigsten Spaltpilze zu vernichten. Um in jedem Fall sowohl die Dauerformen der betreffenden Spaltpilzart als auch ihre vegetativen Formen dem Desinficiens auszusetzen, ging Schottelius bei seinen Versuchen von alten Bouillonkulturen aus, in denen wenigstens mehrere Monate lang kein Wachstum mehr nachzuweisen war. Von solchen Kulturen, in denen jedenfalls die bekannten oder unbekannten Dauerformen der Spaltpilze vorhanden waren, wurden frische Bouillonkulturen abgeimpft und nachdem die letzteren einige Tage lang gewachsen waren und eine kräftige Entwickelung frischer Bakterien zeigten, wurde durch Zusammenschütten der alten mit der frischen Bouillonkultur eine Mischung hergestellt, welche die zu prüfende Spaltpilzart in allen Stadien ihrer Entwickelung enthielt. Von dieser Mischung wurden je 10 Tropfen zu 20 ccm steriler Bouillon resp. Blutserum oder Wasser als Suspensionsflüssigkeiten hinzugefügt und das Gemisch mit entsprechenden Mengen des Desinficiens verschiedener Konzentration versetzt und mit Hilfe des Gelatineplattenverfahrens nach einem bestimmten näher angegebenen Modus der Verdünnung geprüft. In derselben Weise wurden Vergleichsversuche mit Karbolsäure und Kreolin ausgeführt. Aus den Belegstabellen geht hervor, daß das Lysol diese beiden Desinficientien an

antimykotischer Kraft übertrifft. Um die relative Wirksamkeit zu illustrieren, möge hier eine der Tabellen angeführt werden:

Vergleichende Tabelle über die Wirkung der Desinficientien.
Kultur: 10 Tropfen, Wasser: 22 ccm, Desinficiens: 3 ccm $2^1/_2$ Proz.,
Zeit der Einwirkung: 20 Minuten.

No.	Name.	Karbolsäure-platten	Kreolin-platten	Lysolplatten	Kontrolle 1 : 1 : 1/2 : 1/4 Anzahl der Kolonieen auf	
		1 : 1 : 1/2 : 1/4	1 : 1 : 1/2 : 1/4	1 : 1 : 1/2 : 1/4	Platte 4	in 1 ccm
1	Staphyloc. pyog. aureus	wie die Kontroll-platten	ganz frei	ganz frei	450	3 600 000
2	Streptococc. pyogenes .	id.	schwach ge-wachsen	id.	260	2 080 000
3	Erysipel. . .	id.	sehr schwach gewachsen	id.	230	1 840 000
4	Bac. pyocya-neus . . .	wie die Kontroll-platten tief grün gefärbt	schwach ge-wachs., matt grün	ganz klar und farblos	680	5 440 000
5	Pneumonie (Friedl.) .	wie die Kontroll-platten	beschränktes Wachstum	ganz frei	340	2 720 000
6	FinklerPrior's Komma . .	Alles verflüssigt	—	id.	292	2 336 000
7	Cholera . . .	beschränktes Wachstum, nicht verflüssigt	—	id.	250	2 000 000
8	Typhus . . .	wie die Kontroll-platten	beschränktes Wachstum	id.	184	1 472 000
9	Milzbrand. .	id.	sehr schwach gewachsen	id.	380	3 040 000
10	Hühnercho-lera	id.	schwach ge-wachsen	id.	1500	12 000 000
11	Rotlauf . . .	id.	—	id.	150	1 200 000
12	Wildseuche .	id.	schwach ge-wachsen	id.	132	1 056 000

Nach diesen und den Ergebnissen weiterer Versuchsreihen scheint die Menge von 0,3 g Lysol auf 100 ccm oder 3 g auf 1 l Flüssigkeit diejenige zu sein, „welche ausreicht, um in Zeit von 15 bis 20 Minuten Spaltpilze in allen Entwickelungsformen, wenn sie in Flüssigkeiten suspendiert sind, zu vernichten".

Auch Behring, sowie O. Boer (l. c.), haben im hygienischen Institut in Berlin das Lysol in den Kreis ihrer umfangreichen Unter-

suchungen von Desinfektionsmitteln gezogen. Obgleich Behring sich bezüglich der Untersuchungsmethode, insbesondere der Wirkung von Desinficientien in Serum, Bouillon oder Wasser, mit Schottelius nicht in Übereinstimmung befindet, erkennt er an, „dafs das Lysol der Karbolsäure in Bouillonkulturen an Desinfektionskraft überlegen ist, namentlich gilt das gegenüber Milzbrandbazillen und Diphteriebazillen". Im Serum sollen sich gegenüber Bouillon Unterschiede in der Wirkung ergeben, und hier hält Behring das Lysol nicht in dem Mafse der Karbolsäure überlegen wie Schottelius, wofür indessen zahlenmäfsige Belege nicht gegeben sind. Bezüglich der Milzbrandsporen giebt Behring an, dafs er dieselben in 5- und 10proz. Lysollösungen 3 bis 5 Tage liegen liefs, ohne eine Abtötung konstatieren zu können, wie auch Karbolsäure nach den von demselben mitgeteilten Resultaten Nocht's in 5proz. Lösung Milzbrandsporen selbst nach vielen Tagen nicht mit Sicherheit zu vernichten vermag. Schottelius hingegen teilt Versuche mit, bei denen Milzbrandsporen durch eine 5proz. Lysollösung schon nach 5 Minuten abgetötet wurden, während unter ganz gleichen Bedingungen — also ein einwandfreier Vergleich — Karbolsäure wirkungslos blieb.

Auch Gerlach hat gefunden, dafs Milzbrandsporen, die in 5proz. Karbolsäure bei Zimmertemperatur nach 15 Tagen noch nicht abgetötet waren, mittels einer 2,5proz. Lysollösung innerhalb 18 Stunden abgetötet wurden, was sowohl durch Impfung auf Gelatine als auch durch das Tierexperiment (Kaninchen) nachgewiesen wurde. In diesem Falle erwies sich also eine 2,5proz. Lysollösung einer 5proz. Karbolsäurelösung bedeutend überlegen. Jedenfalls spielt übrigens speziell bei Milzbrandsporen der von v. Esmarch betonte verschiedene Resistenzgrad eine hervorragende Rolle, wodurch obige Unterschiede der Versuchsergebnisse Behring's ihre Aufklärung finden dürften. Wo es sich um Desinfektion milzbrandsporenhaltigen Materials handelt, wird es sich demnach, da überhaupt kein Teerpräparat die resistentesten Formen bei gewöhnlicher Temperatur sicher vernichtet, empfehlen, die Temperatur der Lösung auf etwa 40° zu erhöhen, da sich hierbei eine bedeutende Steigerung des Desinfektionseffektes ergeben hat.

Auch aus den von O. Boer zahlenmäfsig mitgeteilten (l. c.) Ergebnissen der mit verschiedenen Mitteln ausgeführten vergleichenden Versuche, geht u. a. hervor, dafs das Lysol der Karbolsäure, wenn auch bei

Typhusbacillen und Cholerabakterien nicht um vieles, so bei Milzbrandbazillen, Diphtheriebazillen und Rotzbazillen um das etwa Drei- bis Sechsfache überlegen ist.

Der Beachtung wert erscheinen, besonders für die Praxis, die Ergebnisse, welche Gerlach bei der Desinfektion von tuberkulosem Sputum mittels Lysol erhielt. Gießt man in eine Schale oder einen Spucknapf eine 5 bis 10proz. Lysollösung und bringt hierzu eine Menge Sputum und läßt, ohne zu mischen oder umzurühren, 6 bis 12 Stunden stehen, so wird das Sputum weicher, flüssiger, in den meisten Fällen verflüssigt es sich vollständig, löst sich also förmlich auf. Durch Verimpfung derart behandelten tuberkulosen Sputums auf Kaninchen oder Meerschweinchen wurde festgestellt, daß das Sputum keimfrei geworden war, die Tiere blieben am Leben. Während es nach Schill und Fischer[1] mittels wässeriger Sublimatlösung, selbst in der Konzentration von 1:500, überhaupt nicht gelingt, und mittels 5proz. Karbolsäurelösung nur nach dem Umrühren und 24stündigem Stehen, tuberkulöses Sputum zu desinfizieren, wurde dieses Ziel mittels 5 bis 10proz. Lysollösung in 6 bis 12 Stunden erreicht. Dabei ist bemerkenswert, daß das lästige, nicht immer durchzuführende Umrühren infolge des Erweichens des Sputums nicht notwendig ist, ein Vorzug, welcher bisher bei keinem anderen Desinficiens gefunden wurde und eine Lysollösung, wie auch Meissen hervorhebt,[2] zum Füllen der Spucknäpfe gewiß vor allen anderen Mitteln empfiehlt.

Bezüglich der Desinfektion der Fäces von an Infektionskrankheiten Leidenden hat Simmonds (l. c.) Versuche bei Diarrhöe, Phthisis Carcinose und Typhus angestellt und gefunden, „daß man mit einer 5proz. Lysollösung gleiche Mengen dünnbreiigen und flüssigen Kots“ (einen festen Stuhlgang kann man ohne sorgfältige Verrührung überhaupt mit keinem Mittel keimfrei machen) „innerhalb weniger Minuten mit großer Sicherheit zu sterilisieren vermag“.

Von nicht zu unterschätzender Annehmlichkeit bei einer derartigen Anwendung ist die ganz auffallend große desodorisierende Wirkung des Lysols (vergl. Michelsen, Gerlach). Für die Praxis giebt Simmons folgende Desinfektionsvorschrift: „Bei allen auf In-

---

[1] Mitteil. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1884, p. 131 ff.

[2] Deutsche Medizinal-Ztg. 1890, p. 1191.

fektionskrankheiten verdächtigen Individuen wird der Boden der Bettschüsseln oder Becken vor der Benutzung mit 5proz. Lysolwasser bedeckt. Nach der Entleerung wird das Gefäfs nochmals mit derselben Lösung abgespült. Das Wärterpersonal hat unmittelbar danach die Hände mit 5proz. Lysolwasser abzuwaschen, ein Rat der um so leichter befolgt werden wird, als Lyol im Gegensatz zu Karbol und Sublimat die Haut nicht angreift, sondern ihr im Gegenteil eine gewisse Geschmeidigkeit verleiht".

Was die Desinfektion der Hände des Chirurgen u. s. w. anbelangt, so sind nach Fürbringer[1] folgende Vornahmen nötig:

1. die Nägel werden auf trockenem Wege von Schmutz befreit,

2. die Hände werden eine Minute lang mit Seife und warmem Wasser ausgebürstet, insbesondere die Unternagelräume bearbeitet,

3. sodann eine Minute lang in Alkohol von mindestens 80 Proz. gewaschen und hierauf

4. eine Minute lang in 2 $^0/_{00}$ Sublimatlösung gründlich bearbeitet.

Nach Versuchen Gerlach's gelingt es, dasselbe Resultat zu erhalten, wenn man die Hände 2 bis 3 Minuten in 1 proz. Lysollösung (ohne weiteren Gebrauch von Seife), unter Bearbeitung besonders der Unternagelräume mit einer Bürste, wäscht. Die mitgeteilten (l. c.) Impfversuche auf Nährgelatine zeigen, dafs alle Keime in dieser Zeit abgetötet waren. Abgesehen von der Vereinfachung des Verfahrens wird der Arzt, welcher viel mit Sublimat oder Karbolsäure gearbeitet hat, den Vorteil anerkennen, dafs durch eine 1proz. Lysollösung die Haut, auch bei öfterem Waschen, nicht angegriffen, vielmehr weich und geschmeidig wird.

Versuche zur Desinfektion von Wänden (Tapeten etc.) zeigten, dafs durch Absprayen derselben mit einer 3proz. Lysollösung gleich günstige Resultate erzielt werden können, wie mittels der, wenn auch umständlichen, so wegen der prompten Wirkung von v. Esmarch empfohlenen Methode des Abreibens der Tapeten etc. mit Brot.

Nach allen diesen Versuchen, welche durch weitere u. a. von Remouchamps und Sugg, J. Neudörfer, J. Gaub (du Gers) u. s. w. (l. c.) bestätigt resp. ergänzt und deren Ergebnisse durch die Anwendung in der Chirurgie, Gynäkologie, Veterinärkunde u. s. w.

[1] Unters. u. Vorschriften über die Desinfektion der Hände des Arztes u. s. w. 1888.

erprobt werden konnten, unterliegt es keinem Zweifel, dafs das Lysol eine hervorragende desinfizierende Wirkung besitzt, so dafs man es wohl, da es den Vergleich mit der gepriesenen Karbolsäure leicht erträgt, zu den besten Desinficientien wird zählen müssen.

Für die praktische Anwendung eines Desinfektionsmittels kommt nun aber nicht so sehr in Betracht, ob ein Mittel irgendein anderes in der Wirksamkeit, etwa bei gleicher Konzentration, um ein Geringes übertrifft. Hier handelt es sich vielmehr darum, ob das Mittel bei verläfslicher Wirksamkeit auch andere Qualitäten besitzt, welche seine Anwendung empfehlen und besonders bei dem Laienpublikum beliebt machen. In dieser Beziehung kommen eine Reihe von Eigenschaften in Betracht, in nächster Linie wohl die Giftigkeit und die damit verbundene Gefährlichkeit der Verwendung seitens des Laienpublikums.

Die Giftigkeit des Lysols ist nach übereinstimmenden Versuchsergebnissen von Remouchamps und Sugg (l. c.), sowie von Gerlach eine relativ sehr geringe, relativ zu seiner antiseptischen Wirksamkeit und im Vergleich mit anderen Mitteln. Ein absolut ungiftiges und dabei doch energisch wirksames Desinfektionsmittel zu finden, wird stets ein vergebliches Bemühen bleiben. Ist es doch nicht gut denkbar, dafs ein Stoff, welcher die Lebensfähigkeit einzelliger, oft sehr resistenter Organismen zerstört, ohne nachteilige Einwirkung auf empfindliche Teile des menschlichen Organismus bleiben soll. „Aber darauf kommt es", wie Behring sagt (l. c. p. 454), „auch gar nicht an, dafs wir Mittel erhalten, die unter allen Umständen ungiftig sind; wenn sie nur in derjenigen Dosierung und Anwendungsweise, die praktisch in Frage kommen, Gesundheit und Leben von Menschen und Tier nicht gefährden". Und zu solchen Mitteln wird man das Lysol rechnen können.

Nach oben genannten Autoren liegt die toxische Dosis

der Karbolsäure bei 0,3 g pro kg Tier,
des Kreolins „ 1,1 g „ „ „
des Lysols „ 2,3 g „ „ „

Ganz abgesehen von dem Sublimat, den man dem Laien überhaupt nicht in die Hand geben darf, ist also die Giftigkeit des Lysols etwa achtmal geringer, als die der Karbolsäure und auch

geringer als die des von verschiedenen Seiten als ungiftig bezeichneten Kreolins. Die viel geringere Giftigkeit gegenüber der Karbolsäure ist nicht auffallend, da schon die toxische Dosis des Kresols nach Delphanque viermal geringer ist, als die der Karbolsäure und da überdies bei der seifigen Eigenschaft des Lysols die ätzende Wirkung der Kresole, auch bei dem unverdünnten Präparat, dermafsen abgestumpft ist, dafs sie mit derjenigen der Karbolsäure gar nicht verglichen werden kann. Den vorliegenden Ergebnissen entsprechen auch die in der Chirurgie, Gynäkologie und Veterinärkunde gewonnenen Erfahrungen. Lemke liefs u. a. mit 3- bis 20prozentigen Lösungen Waschungen über den ganzen Körper bei Hunden, Pferden, Rindern ausführen, ohne jemals toxische Erscheinungen wahrgenommen zu haben. Dabei hebt Lemke hervor, dafs das Lysol nicht nur in gleich hohem Mafse desinfiziert und desodoriert, sondern „die Vorbedingung zur Desinfektion, d. i. die Reinigung der Haut, in nicht zu übertreffender Weise erfüllt". Auch bei der Verwendung des Lysols selbst bei sehr grofsen resorptionsfähigen Wunden sind niemals toxische Erscheinungen beobachtet worden. (Michelsen, Cramer und Wehmer, Neudörfer etc.) (l. c.) Bei dem ölartigen, wenig zum Trinken einladenden Aussehen des Lysols und dem merklichen Geruch wird man dasselbe auch dem Laienpublikum in die Hand geben können, ohne befürchten zu müssen, dafs absichtlich oder unabsichtlich gröfsere Mengen innerlich genommen werden und dadurch Schaden angerichtet wird. Es braucht dabei allerdings nicht, wie das von einigen Seiten geschieht, dem Publikum gegenüber immer wieder betont zu werden, dafs ein solches Mittel gänzlich unschädlich sei.

Neben der hohen desinfizierenden Wirkung und der relativ geringen Giftigkeit, welche den Wert eines Antisepticums für den medizinischen Gebrauch bedingen, sind es aber besonders die reinigenden Eigenschaften, welche das Lysol vor den gebräuchlichen Desinfektionsmitteln auszeichnen. Ich lege denselben, sowie der desodorisierenden Wirkung eine besondere Bedeutung bei, weil sie die Anwendung bei dem Laienpublikum beliebter machen und dadurch zur Einführung einer umfangreicheren Desinfektion beitragen. Sind es doch heute noch die prophylaktischen Mafsnahmen gegen Infektionskrankheiten, welche einen höheren Erfolg aufzuweisen haben als die Therapie derselben.

Prüfung des Lysols.

Als die wirksamen Bestandteile des Lysols haben wir hauptsächlich die im Gemisch mit dem verseiften fetten Öl wasserlöslich gewordenen höheren Phenole (Kresole) zu betrachten. Für die Beurteilung der Gleichmäfsigkeit des Lysols kommt demnach in der Praxis hauptsächlich die Bestimmung der Kresole und darnach des Wassergehaltes in Betracht. Der Rest besteht dann aus Seife und zum ganz geringen Teil aus indifferenten Teerölkohlenwasserstoffen. Die Reaktion des Präparates giebt Auskunft über die richtige Menge Ätzkali, welche, bei etwaigem Vergleich, nicht eine absolut konstante, sondern der Verseifungszahl des fetten Öles entsprechende ist. Eine neutrale Reaktion ist auch ein Zeichen dafür, dafs die Kresole in freiem, ungebundenem Zustand in dem Präparat enthalten sind. Die Wasserlöslichkeit des Präparates giebt einen Anhaltspunkt für die vollständige Verseifung resp. für die Abwesenheit eines Überschusses an fettem Öl.

Durch die Ausführung dieser Bestimmungen gewinnen wir einen genügenden Einblick in die Zusammensetzung des Präparates, und es wird darnach kein Bedenken erregen, dafs wir in dem Lysol nicht ein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch vor uns haben. Man wird sich, da wir nun einmal eine in schönen Krystallen ausgebildete einheitliche chemische Verbindung von gleich schätzbaren Eigenschaften und dazu dem gleich billigen Preis nicht kennen, wie bei vielen in den Pharmakopöen enthaltenen wertvollen Arzneimitteln begnügen können, wenn die wirksamen Bestandteile des Präparates bekannt und in konstanter, kontrollierbarer Menge enthalten sind. Wird doch auch ein chemisches Individuum nur selten in reinem Zustand als Arzneimittel verabreicht, sondern meist im Gemisch, dessen Komposition dann nicht einmal dem Chemiker, sondern dem Arzte überlassen ist.

Bezüglich der Ausführung der Reaktion sind bereits früher (Seite 206) entsprechende Angaben gemacht worden.

Bestimmung des Wassers. Für diese Bestimmung gebe ich unter den für analoge Untersuchungen vorgeschlagenen Methoden auf Grund vergleichender Versuche der Destillationsmethode den Vorzug.

Es gelingt auch, das Wasser aus dem Lysol in einfacher Weise ablesbar abzuscheiden, wenn man das letztere mit einer nahezu gesättigten Chlornatriumlösung und Salzsäure unter Zusatz von Petrolkohlenwasserstoffen (Petroläther oder Benzin) vermischt. Die Salzsäure

scheidet die Fettsäure ab, welche mit den Phenolen in die Petrolkohlenwasserstoffschicht übergeht, während die wässerige Salzschicht (vermehrt durch das gebildete Chlorkalium) das Wasser aus dem Lysol aufnehmen. Die Trennung der Schichten erfolgt schnell und scharf. In die saure, wässerige Schicht gehen ganz geringe Mengen der Phenole über, welche indessen das Resultat kaum beeinflussen.

Zweckmäfsig wird indessen die Wasserbestimmung in der folgenden Weise mit derjenigen der Kresole gleichzeitig durch dieselbe Operation ausgeführt.

Bestimmung der Kresole und des Wassers. Der Gehalt des Lysols an Kresolen (mit ganz geringen Mengen an gleichwirkenden Homologen) beträgt 50 Proz. Die Bestimmung derselben geschieht am besten durch Destillation. Die Methoden, welche für die Bestimmung von Phenolen in Seifengemischen, im Kreolin u. s. w. vorgeschlagen worden sind, erscheinen mir bei Lysol wenig empfehlenswert. Die Löslichkeitsverhältnisse der Phenole und Seife gegenüber verschiedenen Mitteln, wodurch immer Gemische einerseits mit Phenolen, andererseits mit Seife als Lösungsmittel resultieren, sind zu kompliziert, als dafs dadurch eine einfache und verläfsliche Trennung ermöglicht würde. Unter anderen hat kürzlich Max Pfrenger die Phenole im Kreolin abgeschieden,[1] indem er dasselbe in Äther löste und im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser ausschüttelte. Hierbei gehen bei Kreolin nach Pfrenger die Phenole, neben Kohlenwasserstoffen und aromatischen Basen, in die ätherische Lösung über, während die Harzseife des Kreolins in die wässerige Schicht übergeht. Eine wässerige Seifenlösung hat aber ein sehr grofses Lösungsvermögen für Phenole und hält dieselben hartnäckig zurück, so dafs es, wie mir Versuche mit Lysol zeigten, nur mühsam gelingt, ihr dieselben mit Äther zu entziehen. Andererseits ist Seife, welche allerdings in Äther kaum löslich ist, in einem Gemisch von Phenolen und Äther leicht löslich (das Lysol ist mit Äther klar mischbar). Es wird also neben Phenolen auch etwas Seife in die ätherische Lösung und nach Abdunsten des Äthers bei dem Ausziehen der Phenole mittels Kalilauge in die letztere übergehen. Werden dann die Phenole mittels einer Mineralsäure abgeschieden, so geht auch die Harz- resp. Fettsäure aus der Seife in die Phenole über. Was hierdurch zu viel gefunden wird, ist indessen nicht so viel, als

[1] Archiv der Pharm. 1890, Bd. 228, p. 701 ff.

von Phenolen in der wässerigen Seifenlösung leicht zurückgehalten wird. Wie weit dieser Einfluſs bei Kreolin das Resultat beeinträchtigt, soll hier nicht weiter untersucht werden. Vielleicht ist aber durch die Anwendung verschiedener Lösungsmittel zur Trennung zu erklären, daſs Pfrenger im Kreolin 12,67, Otto und Beckurts 10,4, Weyl 22,6, Morpurgo 30,00, Bodländer 30,13 Proz. an Phenolen gefunden haben. Bis zu welchem Grade diese groſsen Differenzen vielleicht auf die Ungleichmäſsigkeit des Kreolins zurückzuführen sind, entzieht sich der Kontrolle. Immerhin erscheint es wünschenswert bei dem Vergleich der Untersuchungsresultate von derartigen Präparaten die in der Methode gelegenen Differenzen zu berücksichtigen, um die letzteren nicht vielleicht unverdient dem Präparat zuzuschreiben.

Für das Lysol giebt nach meinen Erfahrungen eine Destillation verhältnismäſsig am einfachsten und sichersten Auskunft über die relative Zusammensetzung. In ein Kölbchen von etwa 300 ccm Inhalt werden 100 ccm Lysol abgemessen, ein Holzstab, welcher ein ruhiges Sieden vermittelt, eingesetzt und mit Benutzung eines Meſscylinders als Vorlage auf dem Sandbad destilliert. Bei vorsichtig gesteigerter Hitze kann ein Überschäumen leicht vermieden werden. Auch kann bei höherer Temperatur der obere Teil des Kölbchens zweckmäſsig durch eine Asbestscheibe vor Abkühlung geschützt werden. Bei etwa 100° geht das Wasser mit etwas Öl beladen über; das Thermometer steigt dann plötzlich bis etwa 187°. Die Menge des bis dahin übergehenden Öles beträgt bei richtig gesteigerter Hitze nur wenig, ein Zeichen, daſs Karbolsäure (deren Siedepunkt bei 180 bis 180,5°, Hamberg, Berl. Ber. 4, 751; 182,3° Ladenburg; 183,3 bis 184,1° Andrieenz, Berl. Ber. 6, 441; 178 bis 182° Pharm. Germ. angegeben wird) in dem Präparat nicht enthalten ist. Die Hauptmenge des Öles destilliert zwischen 190 bis 200° (Siedepunkt der Kresole 188 bis 201°). Die Destillation wird zweckmäſsig bei etwa 210° unterbrochen. Es ist zwar noch nicht die gesamte Menge der in dem Präparat enthaltenen Phenole übergegangen. Die erfolgende Zersetzung der Seife würde indessen die weitere Prüfung des Destillates erschweren. Es wird daher genügen, wenn bis höchstens 210° etwa 45 ccm des Öles überdestillieren. Man kann diese Menge gewissermaſsen als den durch die Destillation anzuzeigenden Mindestgehalt auffassen, welche aber einen genügenden Anhaltspunkt dafür giebt, daſs in dem Lysol die vorgeschriebenen 50 Proz. an Phenolen enthalten sind. Den in dem Destillatsrückstand

verbleibenden Rest der Phenole zu trennen, würde für die Kontrollprüfung in der pharmaceutischen Praxis zu umständlich sein.

Die Menge des Gesamtdestillates (Wasser und Öl) wird notiert, der wässerige Teil mit Chlornatrium gesättigt, zum Absetzen gestellt und die Gesamtmenge des Öles abgelesen. Die Differenz zwischen der Ölmenge und dem notierten Gesamtdestillat ergiebt den Wassergehalt des Lysols. Mit dem Öl wird dann noch die charakteristische Phenolreaktion mittels Chloroform und Ätzkali und die Prüfung auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen ausgeführt.

Den Anforderungen, welche bei der Prüfung an das Lysol zu stellen sind, dürfte folgende Fassung genügen:

„Eine braune, ölartig aussehende, klare Flüssigkeit von kreosotartigem, nicht unangenehmem Geruch, mit einem Gehalt von 50 Proz. an Phenolen (Kresolen) vom Siedepunkt 188 bis 210°, mit destilliertem Wasser zu einer klaren, beim Waschen seifig schäumenden Lösung mischbar, klar löslich auch in Alkohol, Petrolkohlenwasserstoffen, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin.

Eine Lösung von 1 g Lysol in 10 ccm Alkohol darf nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleïnlösung nicht gerötet werden.

Werden 100 ccm Lysol in einem etwa 300 ccm fassenden Kölbchen mit eingesetztem Thermometer bei vorsichtig gesteigerter Hitze einer Destillation unterworfen, so betrage der wässerige Teil des Destillates nicht mehr als 15 ccm, die bis 210° überdestillierende Menge des Öles, nach Zusatz von etwas Chlornatrium von der wässerigen Schicht ablesbar getrennt, nicht weniger als 45 ccm. Ein Tropfen dieses Öles mit 1 ccm Chloroform und einem Stückchen Ätzkali erwärmt, gebe eine intensive rote Farbe. Werden 10 ccm des öligen Destillates mit 100 ccm einer 8proz. Natronlauge unter Zusatz von 10 ccm Petroläther vermischt, so betrage die Volumzunahme des letzteren nicht mehr als 0,5 ccm.“

Wiesbaden, Schmitt'sches Laboratorium, April 1891.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

I. Über die Bestandteile von Rhizoma Podophylli.

Von Rudolf Kürsten.

(Eingegangen am 9. V. 1891).

Die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen über die chemischen Bestandteile von *Rhizoma Podophylli* knüpfen an die Ergebnisse der Arbeiten von Podwyssotzki[1] an. Das von früheren Autoren über diesen Gegenstand Mitgeteilte kann ich hier übergehen, da die ältere Litteratur schon in früheren Publikationen genügend berücksichtigt ist und aufserdem positive Resultate von bleibendem Werte darin nicht niedergelegt sind.

Podwyssotzki hat sowohl aus *Rhizoma Podophylli*, als auch aus dem Podophyllin folgende Bestandteile zu isolieren vermocht:

1. das Podophyllotoxin, amorph, wirksam,
2. das Pikropodophyllin, krystallinisch, weniger wirksam,
3. die Pikropodophyllinsäure, amorph,
4. die Podophyllinsäure, amorph,
5. das Podophylloquercetin, krystallinisch,
6. ein fettes, grünes Öl,
7. einen in dem grünen Öl sich absetzenden farblosen, krystallinischen Körper.

Die interessanteste Thatsache aus der Arbeit Podwyssotzki's ist unstreitig, dafs aus dem amorphen, sehr stark wirkenden Podophyllotoxin bei Behandlung mit Alkalien ein gut krystallisierbarer, gleichfalls, wenn auch schwacher, wirksamer Körper, das Pikropodophyllin, gewonnen werden konnte. Das Verhältnis aber, in welchem diese beiden wirksamen Körper in chemischer Beziehung zu einander stehen, ist durch Podwyssotzki noch nicht in befriedigender Weise aufgeklärt worden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Böhm habe ich es daher unternommen, die Podophyllstoffe von neuem einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Da die von Podwyssotzki gewählten

[1] Podwyssotzki, Archiv f. exp. Pathol. und Pharmakol. 80. Über die wirksamen Bestandteile des Podophyllins. St. Petersburg 81.

Darstellungsmethoden vielfach den Ausgangspunkt meiner eigenen Untersuchungen bildeten, so sei es mir gestattet, zunächst das Wesentliche hierüber aus den Schriften Podwyssotzki's in Kürze zu resümieren.

Das Podophyllotoxin Podwyssotzki's stellt einen amorphen Körper von weifser oder hellgelblicher Farbe und intensiv bitterem Geschmack dar, der in Chloroform und Alkohol leicht löslich ist und beim Reiben sehr stark elektrisch wird. Das Prinzip der Darstellung (die in der zweiten Arbeit etwas von der der ersten Arbeit abweicht) ist folgendes: Grobes Podophyllumpulver oder auch das käufliche Podophyllin wird mit möglichst alkoholfreiem Chloroform ausgezogen und das zur Sirupskonsistenz eingeengte Filtrat allmählich in zwei Volumina reinen absoluten Äthers eingetragen. Die vom ausgeschiedenen Harze abgegossene Flüssigkeit wird hierauf in die zwanzigfache Menge Petroleumäther gegossen, wobei sich das Podophyllotoxin als weifses Pulver abscheidet, während die Fettkörper im Petroleumäther gelöst bleiben. Der entstandene Niederschlag wird dann nach dem Abfiltrieren bei 35° getrocknet, nochmals in Chloroform gelöst und mit Petroleumäther gefällt, um etwa noch anhängende Spuren von Fett zu beseitigen. Als Kriterien der Reinheit giebt Podwyssotzki an, dafs das Podophyllotoxin sich leicht in Chloroform löse, die Chloroformlösung desselben durch Ätherzusatz nicht getrübt werde, ferner, dafs es sich mit Eisenchlorid nicht grün färbe. (Abwesenheit von Podophylloquercetin). Die Substanz schmilzt bei 115 bis 120°, nachdem dieselbe schon bei 95° in einen gummiartigen Zustand übergegangen ist. Der nach dieser Vorschrift erhaltene Körper stellt das jetzt auch im Handel befindliche Podophyllotoxin, dar, welches in der That die am stärksten wirkende Substanz der von Podwyssotzki dargestellten Podophyllbestandteile ist. Einige Elementaranalysen ergaben im Mittel:

C	67,62
H	7,46

In seiner ersten Arbeit erwähnt Podwyssotzki aufserdem, dafs es ihm gelungen sei, das Podophyllotoxin in noch reinerem Zustande, und zwar in krystallinischer Form, zu erhalten, indem er die alkoholische Lösung eines Chloroformextraktes der Wurzel mit Bleioxydhydrat zur Trockne brachte, den gepulverten Rückstand mit Äther erschöpfte und das ätherische Extrakt mit Tierkohle entfärbte. Es entstand dabei eine farblose Lösung, aus welcher sich beim langsamen Verdunsten weifse Krusten ausschieden, die unter dem Mikroskop deutlich ausgebildete

Nadeln erkennen liefsen. Nähere Angaben über die Eigenschaften dieser Krystalle fehlen jedoch; auch ist Podwyssotzki in seiner zweiten Publikation nicht auf diesen Punkt zurückgekommen. Das amorphe Podophyllotoxin hält Podwyssotzki für einen selbständigen Harzkörper, der durch Behandeln mit Alkalien in Pikropodophyllin und Pikropodophyllinsäure zerfällt. Ob die beiden entstehenden Körper in chemischer Verbindung oder als mechanisches Gemisch vorliegen, wagt er auf Grund seiner Untersuchungen nicht zu entscheiden, er macht nur die Bemerkung, dafs man durch Lösen von Pikropodophyllin in Pikropodophyllinsäure auf künstlichem Wege wiederum ein Präparat gewinnen könne, das mit seinem amorphen Podophyllotoxin die gröfste Ähnlichkeit besitze.

Zur Darstellung des Pikropodophyllins behandelt Podwyssotzki Podophyllotoxin entweder mit kaltem Ammoniak, wobei sich beigemengte Pikropodophyllinsäure und die sonstigen Verunreinigungen lösen und das Pikropodophyllin in fast reinem Zustande zurückbleibt, oder er löst zweckmäfsiger den entfetteten Chloroformauszug in wenig 85 proz. Spiritus und dampft die sirupöse Lösung nach Zusatz einer gröfseren Menge frisch gelöschten pulverförmigen Kalkes auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Die resultierende gelbe Masse wird fein gepulvert und mit kochend heifsem starken Alkohol wiederholt ausgekocht. Aus dem heifs filtrierten Alkohol scheidet sich beim Erkalten das Pikropodophyllin in schönen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der mehrfach umkrystallisierten Substanz lag bei 195 bis 210° C. Die Analysen ergaben im Mittel:

C	67,71
H	5,31

Das Pikropodophyllin färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure braunrot, welche Farbe sich nach und nach in schmutzig grün verändert.

Die dritte von Podwyssotzki isolierte Substanz ist die von ihm Pikropodophyllinsäure, von früheren Autoren Podophyllinsäure benannte Säure, welche nach ihm die Eigenschaft hat, das Pikropodophyllin in Lösung zu erhalten und gemengt oder chemisch gebunden mit diesem das Podophyllotoxin bilden soll. Er stellt die Säure nach dem Ausscheiden des Pikropodophyllins aus seinem entfetteten Chloroformextrakt dar. Sie tritt in feuchtem Zustande in Gestalt einer froschlaichähnlichen Gallerte auf, in welcher bisweilen lange Nadeln, wahrscheinlich von

Pikropodophyllin, in reicher Menge beobachtet wurden. Beim Trocknen verwandelt sich die Gallerte in ein graues, sandartig anzufühlendes Pulver, welches vollständig unwirksam ist.

Aufser dieser amorphen Substanz erwähnt Podwyssotzky in seiner zweiten Arbeit einen weiteren Körper, die von ihm Podophyllinsäure genannte Substanz. Er gewinnt sie durch Ausfällen des Chloroformextraktes mit absolutem Äther als eine braune, amorphe, harzartige Masse, die in Äther und Petroläther unlöslich ist.

Das krystallinische Podophylloquercetin stellte Podwyssotzki aus dem mit Chloroform ausgezogenen Podophyllin durch Extraktion mit Äther dar. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Bleiacetat behandelt, die entstandene Bleiverbindung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt und das freigewordene Podophylloquercetin mit Äther aufgenommen. Aus letzterem scheidet es sich in Form mikroskopischer Krystalle ab, die bei 247 bis 250° schmelzen, höher erhitzt sublimieren und sich in Alkalien leicht mit intensiv gelber Farbe lösen. Als charakteristische Reaktion wird die dunkelgrüne Färbung angegeben, die entsteht, sobald das Podophylloquercetin sowohl in Substanz, als auch in Lösung mit Eisenchlorid in Berührung kommt. Die Elementaranalyse ergab:

C 59,37
H 4,01

Podwyssotzki vermutet daher, dafs der Körper mit dem bereits bekannten Quercetin, mit welchem er in der That in seinem ganzen Verhalten die gröfste Ähnlichkeit zeigt, identisch sei, oder doch in näherer Verwandtschaft stehe.

Bei der Wiederaufnahme der Untersuchung war es nun vor allem notwendig, darüber Sicherheit zu gewinnen, ob das nach Podwyssotzki's Methode dargestellte Podophyllotoxin ein Körper von konstanter, chemischer Zusammensetzung — also ein chemisches Individuum — sei. Die Resultate von drei zu diesem Zwecke genau nach den Angaben Podwyssotzki's ausgeführten Versuchen waren dieser Annahme nicht sehr günstig. Die Schmelzpunkte der auf diese Weise gewonnenen Podophyllotoxinproben schwankten swischen 100 und 125°. Die Analysen ergaben:

I. Subst.: 0,2168 g:
CO_2 0,5004 = 62,94 Proz. C
H_2O 0,1119 = 5,73 „ H

II. Subst.: 0,2190 g:
CO_2 0,4967 = 61,96 Proz. C
H_2O 0,1146 = 5,81 „ H
III. Subst.: 0,2237 g:
CO_2 0,5110 = 62,30 Proz. C
H_2O 0,1131 = 5,61 „ H

Es mufste daher vor allem versucht werden, das Podophyllotoxin bis zur Erzielung konstanter Analysenergebnisse zu reinigen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir nach den oben genannten Methoden eine gröfsere Menge desselben dar, und zwar sowohl aus dem käuflichen Podophyllin, als auch aus einer gröfseren Menge Podophyllwurzel, welche dem pharmakologischen Institute von der Firma Parke, Davis & Comp., Detroit, Mich. in Amerika zur Verfügung gestellt worden war. An dieser Stelle sei es gestattet, dieser Firma hierfür den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Mit einem Teile des von mir dargestellten Podophyllotoxins nahm ich nach bekannten Methoden, Fällen mit Bleiessig, mit essigsaurem Blei etc. eine lange Reihe von Versuchen vor, ohne jedoch ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Ich versuchte daher, mich auf die Unlöslichkeit des Podophyllotoxins in Petroläther stützend, die fraktionierte Fällung, und zwar auf folgende Weise: 1 Teil amorphes Podophyllotoxin wurde in 10 Teilen Chloroform gelöst und mit jedesmal 60 ccm Petroläther fraktioniert gefällt. Die überstehende Flüssigkeit wurde von den entstandenen, den Boden des Gefäfses in Form öliger Tropfen anhaftenden Niederschlägen, jedesmal nach einiger Zeit abgegossen. Die Niederschläge stellten zerrieben ein gelbgraues Pulver dar und wurden nach den einzelnen Fraktionen gesondert und für die Schmelzpunktbestimmung über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Ich lasse nachstehend die Resultate eines solchen Versuches folgen:

1. Fällung Fs. P. 73°.
2. Fällung Fs. P. 170°.
3. Fällung Fs. P. beginnt bei 180° gummiartig zu werden und ist bei 220° vollständig geschmolzen.
4. Fällung Fs. P. 64—70°.
5. Fällung Fs. P. 65—70°.
6. Fällung Fs. P. 65—70°.
7. Fällung, es fielen ölige Tropfen aus, die nach einiger Zeit zu Prismen erstarrten.
8. Fällung, dasselbe Resultat wie bei 7. Die erhaltenen Prismen waren kurz und dick, beinahe in die Würfelform übergehend

und sehr gut ausgebildet. Nach dem Abwaschen mit wenig Äther resultierten sie fast farblos. Der Schmelzpunkt lag bei 104°.

Leider war die Ausbeute vorläufig eine so geringe, dafs ich von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen mufste; indessen sprach der niedrige Schmelzpunkt des schon in fast reinem Zustande befindlichen Körpers dafür, dafs nur ein bisher unbekannter Körper vorliegen konnte. Die von mir später aufgefundene Methode zur Darstellung gröfserer Mengen dieser Substanz, sowie die Ergebnisse der chemischen Untersuchung derselben werde ich weiter unten angeben. An dieser Stelle sei nur noch folgender Beobachtung Erwähnung gethan. Schon bei der Darstellung des amorphen Podophyllotoxins war mir aufgefallen, dafs beim Versetzen des Chloroformextraktes mit absolutem Äther eine unverhältnismäfsig grofse Menge der sogenannten Podophyllinsäure ausfiel. Ich dunstete daher die von den Abscheidungen getrennte Flüssigkeit wieder ein, wiederholte die Fällung mit absolutem Äther und bekam abermals einen starken Niederschlag. Diese Manipulation konnte noch verschiedene Male, stets mit demselben Erfolge, wiederholt werden. Schliefslich blieb nur noch ganz wenig von dem ursprünglich vorhandenen Chloroformextrakte in Lösung; die Hauptmenge war als harzige, klebrige Masse ausgeschieden, die in ihren Eigenschaften der Podophyllinsäure Podwyssotzki entsprach. Ich versuchte daher den einfacheren Weg und behandelte das getrocknete und zerriebene Chloroformextrakt mit absolutem Äther, worin sich dann auch nur wenig löste, ein Beweis dafür, dafs die Behandlung mit Äther, die Podwyssotzki allerdings erst in seiner zweiten Arbeit angiebt, unzweckmäfsig ist, indem hierbei gerade der Hauptbestandteil zum grofsen Teile ausgefällt wird. War meine Annahme richtig, so mufste ich aus dem durch Äther gefällten Harze eine gröfsere Ausbeute von dem krystallinischen Körper gewinnen als aus dem Podophyllotoxin. Da ich damals eine schnellere und ausgiebigere Methode noch nicht kannte, versuchte ich abermals die fraktionierte Fällung, und es gelang mir wirklich, und zwar bedeutend schneller, Krystalle in gröfserer Menge zu erhalten. Ich darf daher mit aller Bestimmtheit behaupten, dafs die Podophyllinsäure Podwyssotzki's zum grofsen Teil aus krystallisierbarer, allerdings stark verunreinigter wirksamer Substanz besteht. Dafs der von mir aus dem Podophyllotoxin und der sogenannten Podophyllinsäure dargestellte Körper in der That die wirksame Substanz ist, haben zur Genüge physiologische Versuche an Tieren und auch zum Teil an Menschen bewiesen. Ich

verweise in diesem Punkte auf die bereits erschienene Abhandlung von Neuberger[1]), welcher im hiesigen Institute Tierversuche mit dem neuen Podophyllotoxin angestellt hatte.

Wenngleich nach obigem die Existenz eines krystallinischen Podophyllotoxins bewiesen war, so war es doch notwendig für die chemische Untersuchung und nähere Charakterisierung, gröfsere Mengen des bewufsten Körpers zu erlangen. Ich hatte daher mein Augenmerk auf die Auffindung einer weniger Zeit raubenden und reichlichere Ausbeute liefernden Methode zu richten.

Es gelang mir folgende Methode festzustellen: Die grob gepulverte Wurzel (beim Pulvern sind Gesicht und Hände sorgfältig vor dem entstehenden Staube zu schützen, da derselbe, wie der Verfasser dieses öfter Gelegenheit hatte, an sich selbst zu beobachten, schmerzhafte Ausschläge verursacht) wird zunächst in einem grofsen Perkolator mit kaltem Petroläther so lange ausgezogen, bis letzterer beim Verdampfen auf dem Uhrglase nur noch ganz geringe Mengen Fett hinterläfst. Hierauf wird das Wurzelpulver an der Luft getrocknet und mit kaltem Chloroform wiederum im Perkolator so lange behandelt, bis das Chloroform nur noch wenig, etwa hellgelb gefärbt, abläuft. Da es nicht möglich ist, mit absolut spiritusfreiem Chloroform zu arbeiten, so darf man das Ausziehen nicht zu lange fortsetzen; es würde dies nur eine stärkere Verunreinung des Extraktes und Verlust an Zeit und Chloroform zur Folge haben. Von den gesammelten Auszügen wird das Chloroform abdestilliert. Den Rückstand bringt man in einer Porzellanschale auf dem nicht zu heifsen Wasserbade zur Trockne. Die Ausbeute an diesem Chloroformextrakte betrug aus 100 kg Wurzel 1 kg 560 g. Die dunkelbraune Masse wird hierauf in Stücke zerschlagen und am besten in einem gröfseren Glaskolben mit käuflichem Benzol auf recht heifsem Wasserbade unter stetigem Bewegen des Kolbens ausgekocht, wobei das Extrakt zuerst schmilzt und sich dann teilweise im Benzol löst. Das Ungelöste läfst man hierauf ca. 2 Minuten absetzen und gieſst die überstehende, etwas trübe Flüssigkeit in bereitstehende grofse Krystallisierschalen, worin dieselbe je nach der Höhe der Benzolschicht 3 bis 8 Tage sich selbst überlassen bleibt. Das im Kolben zurückbleibende Extrakt wird noch mehrmals in gleicher Weise mit Benzol ausgekocht. Ein Abdestillieren des Benzols ist leider un-

[1]) Dr. Neuberger, Archiv f. experim. Pathologie u. Pharmakologie XXVIII. Bd.

möglich, da man auf diese Weise nie Krystalle, sondern nur eine amorphe braune Masse erhält. Nach 3 bis 8 Tagen ist das Benzol zum grofsen Teil verdunstet und auf den Böden der Schalen findet sich dann eine bräunlich-gelbe Masse, zum gröfsten Teile aus schön ausgebildeten, kurzen, dicken, stark lichtbrechenden Prismen bestehend, welche durch wiederholtes Übergiefsen und Abwaschen mit 50proz. Weingeist von anhängenden Verunreinigungen befreit werden können. Die Verdampfungsrückstände dieser weingeistigen Waschflüssigkeiten werden für spätere wiederholte Benzolauskochung reserviert, die Krystalle sammelt man auf einem Filter, läfst sie etwas abtrocknen, wäscht sie dann mehrmals mit gewöhnlichem Äther und erzielt endlich ihre völlige Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Benzol und zuletzt aus heifsem 45proz. Weingeist. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich der Körper schon nach kurzer Zeit in langen, gut ausgebildeten Prismen aus. Die Mutterlauge wird abgegossen und die Prismen an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug in dem ersten, nach dieser Methode ausgeführten Versuche nahezu 0,2 Proz. der angewendeten Wurzel, ein zweites Mal war sie erheblich geringer.[1]

Der Schmelzpunkt des nach obiger Vorschrift gewonnenen Körpers, für welchen ich als den wirksamen Bestandteil des *Rhizoma Podophylli* den Namen Podophyllotoxin beibehalten habe, liegt bei 93° bis 95°; auf höhere Temperatur erhitzt, bräunt er sich allmählich und verkohlt, ohne zu sublimieren. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, 100 ccm Wasser lösen bei 15° 0,014 g. In heifsem Wasser löst sich etwas mehr, das Gelöste scheidet sich aber beim Erkalten wieder amorph ab. Die Löslichkeit in Äther und kaltem Benzol ist sehr gering; siedendes Benzol löst mehr, beim Erkalten scheidet sich der Körper krystallinisch wieder ab. Leicht löslich ist er in Aceton und starkem Spiritus, etwas schwieriger in Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel scheiden sich aber nur amorphe, lackähnliche Massen ab. Die besten Krystallisationsmittel sind verdünnter Spiritus von 45 Proz. und Benzol. Die Lösungen sind sämtlich farblos und ohne Einwirkung auf Pflanzenfarbstoffe.

[1] Für das zweckmäfsigste Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Körpers, auch im grofsen, halte ich *Rhizoma Podophylli*, einesteils der Billigkeit halber, anderenteils deswegen, weil im käuflichen Podophyllin viel braune, harzartige Zersetzungsprodukte vorhanden zu sein scheinen, die sich in Chloroform lösen und welche man bei der Darstellung aus dem Rhizom umgehen kann.

Nach dem Befeuchten einer kleinen Menge der Krystalle mit konzentrierter Schwefelsäure tritt sofort eine kirschrote Färbung ein, die langsam zuerst in Grünblau, später in Violett übergeht.

Konzentrierte Salpetersäure erzeugt sofort Rotfärbung; konzentrierte rauchende Salpetersäure ebenso.

Eisenchlorid ist sowohl auf die feste Substanz als auch auf ihre Lösungen ohne Einfluſs.

Brom bewirkt keine Veränderung.

Millon's Reagens ergiebt in der Eisessiglösung des Körpers eine deutliche Rotfärbung.

Zur Bestimmung des Verhaltens im polarisierten Lichte wurde das Podophyllotoxin in spirituöser und in Acetonlösung untersucht. Es erwies sich als stark linksdrehend und zeigte in 200 mm langer Röhre eine 1,4mal so starke Ablenkung nach links als eine Glukoselösung von gleicher Konzentration nach rechts dreht. Die Untersuchung auf Stickstoff ergab negatives Resultat. Beim Zerreiben wird auch das krystallisierte Podophyllotoxin sehr stark elektrisch. Es enthält Krystallwasser, das beim vorsichtigen Erwärmen am besten im Schmiedeberg-Maier'schen Schwefelsäure-Vakuum-Trockenapparat auf 85° vollständig entweicht.

Substanz 0,3005 verloren bei 85° = 0,0224 H_2O = 7,404 Proz. H_2O,
„ 0,2828 „ „ „ = 0,0208 „ = 7,355 „ „
Im Mittel 7,379 Proz. H_2O.

Die Elementaranalysen, die zum Teil mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, zum Teil mit Bleichromat ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

Substanz = 0,3005 g, bei 85° konstant, ergaben 0,6850 g CO_2 und 0,1493 g H_2O.
Substanz = 0,2311 g, bei 85° konstant, ergaben 0,5260 g CO_2 und 0,1129 g H_2O.
Substanz = 0,2566 g, bei 85° konstant, ergaben 0,5820 g CO_2 und 0,1258 g H_2O.

	I.	II.	III.	Im Mittel:
C	62,16	62,07	61,85	62,03
H	5,52	5,43	5,45	5,47
O	32,32	32,50	32,70	32,50

Berechnet für $C_{23}H_{24}O_9 + 2H_2O$:

C	62,16 Proz.
H	5,41 „
O	32,43 „
H_2O	7,50 Proz.

Die Formel des krystallinischen Podophyllotoxins würde demnach $C_{23}H_{24}O_9 + 2H_2O$ entsprechen. Zur Kontrolle der Richtigkeit dieses Ausdrucks versuchte ich, das Molekulargewicht des krystallinischen Podophyllotoxins nach der Raoult'schen, von Beckmann[1] weiter ausgebildeten Methode der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung festzustellen. Die Substanz wurde zuerst nach der ersten Methode in Eisessig untersucht. Die Versuche scheiterten aber daran, dafs die getrockneten und zerriebenen Krystalle beim Einführen des Wägeröhrchens sofort Eisessigdämpfe anzogen und somit das Wägeresultat ein ungenaues wurde. Ich liefs mir daher kleine Glasschiffchen anfertigen, die ich, wie beim Ansetzen einer Analyse gebräuchlich, füllte, wog und dann mit der Substanz direkt einführte; aber auch hier waren die erhaltenen Resultate der verschiedenen Versuche sehr wenig zufriedenstellend, so dafs ich auf weitere Anwendung Verzicht leisten mufste. Allem Anschein nach ist Eisessig kein geeignetes Lösungsmittel für das Podophyllotoxin.

Die zweite Methode der Siedepunktserhöhung ergab befriedigendere Resultate. Ich wählte als Lösungsmittel für das Podophyllotoxin Aceton, welches sich nach Angabe des Herrn Professor Beckmann ganz besonders gut bei Vorversuchen zu den Bestimmungen als geeignet erwiesen hat. Die molekulare Siedepunktserhöhung beträgt für das Aceton 16,7. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

In 100 ccm enthaltene krystallwasserfreie Substanz	Erhöhung des Siedepunktes in Graden	Gefundenes Molekulargewicht
0,623	0,022	472
1,227	0,044	465
1,728	0,060	480
2,318	0,090	430

Molekulargewicht berechnet nach der Formel:	Gefunden im Mittel:
444	461

Es darf demnach die oben für das Podophyllotoxin aufgestellte Formel $C_{23}H_{24}O_9 + 2H_2O$ wohl als richtig angenommen werden. Zur weiteren Charakterisierung des Podophyllotoxins wurde die Zahl der

[1] Beckmann, Über die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. Zeitschr. f. physikal. Chemie II. 9/10. Beckmann, Studien zur Praxis der Bestimmung des Molekulargewichtes aus Dampfdruckerniedrigungen. Zeitschr. f. physikal. Chemie IV, V. 1889.

darin enthaltenen Methoxylgruppen nach der Zeisel'schen Methode durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Jodwasserstoffsäure, Auffangen des entstandenen Jodmethyls in Silberlösung und Wägen des erhaltenen Jodsilbers festgestellt.

100 Teile AgJ entsprechen 13,20666 — OCH_3.
Substanz (krystallwasserfrei) = 0,4642.

Gefundene Menge AgJ	Gefundene Menge Methoxyl	Proz. Methoxyl	Berechnet für 3 Gruppen in Proz.
0,7442	0,09828	21,171	20,967

Mit Berücksichtigung dieser Bestimmung ist die Formel des Podophyllotoxins auf $C_{20}H_{15}O_6(OCH_3)_3 + 2H_2O$ festzusetzen.

Hydroxylgruppen scheint der Körper nicht zu enthalten, da die Versuche, durch Kochen mit entwässertem essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung und durch Behandeln mit Natronlauge und Benzoylchlorid die Benzoylverbindung darzustellen, nur ein negatives Resultat ergaben. Ebenso war die Behandlung des Körpers, sowohl in verdünntem Spiritus gelöst, als auch in Wasser suspendiert, mit Natriumamalgam erfolglos.

Ferner konnten weder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, noch durch Einwirkung von Brom krystallinische Reaktionsprodukte erhalten werden.

In rauchender Salpetersäure löst sich das Podophyllotoxin unter starker Erwärmung mit rotbrauner Farbe. Die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt, ergab einen gelben, amorphen Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet auf Platinblech erhitzt, unter plötzlicher Ausstofsung dicker, gelber Dämpfe verpuffte.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub resp. mit Zinkstaub und Kalk konnten nur minimale Mengen in eine gelbe Flüssigkeit eingebetteter Krystalle erhalten werden, welche sich in Alkohol und Äther mit intensiv blauer Fluorescenz auflösten, zu einer genaueren Untersuchung aber unzureichend waren. Bemerkenswert erscheint mir aufserdem, dafs im Beginne des Erhitzens mit Zinnstaub sich weifse Dämpfe von stark stechendem Geruche nach Akroleïn, später aber ein unverkennbarer Geruch nach Phenol entwickelten.

Oxydation mit hypermangansaurem Kali in alkalischer Lösung.

Zunächst versuchte ich die Oxydation des Podophyllotoxins, indem ich Permanganatlösung (2 proz.) einer Mischung von 200 ccm Wasser,

2,0 Kali und 5,0 Podophyllotoxin bei der Temperatur des kochenden Wasserbades so lange in kleinen Portionen hinzufügte, bis die rote Farbe der Flüssigkeit einige Zeit bestehen blieb. Nach dem Abfiltrieren des Manganniederschlags und Ansäuren des Filtrats mit Schwefelsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer nahm sofort eine prachtvolle blaue Fluroescenz an und nach dem Abdestillieren blieben lange Nadeln eines neuen Körpers zurück. Derselbe löste sich in warmem, verdünntem Spiritus und krystallisierte daraus, sowie aus Äther, in langen zu Sternen vereinigten Nadeln. Die intensive Fluorescenz, welche der ätherische Auszug des Oxydationsgemisches ursprünglich gezeigt hatte, verschwand schon nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren vollständig und konnte daher nur von sehr kleinen Mengen bei der Oxydation entstandener Nebenprodukte herrühren. Auch das schliefslich durch Umkrystallisieren völlig farblos erhaltene Oxydationsprodukt erwies sich noch als ein Gemisch zweier Körper. Es gelang mir, dieselben zu trennen, indem ich das Gemisch mit einer warmen, sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron behandelte. Die langen Nadeln waren darin löslich, während der nur in minimalen Mengen vorliegende, in kurzen Prismen krystallisierende Körper als unlöslich zurückblieb. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 das nunmehr einheitliche Hauptprodukt der Oxydation wieder unverändert ausgeschieden, aus 50 proz. Spiritus wiederholt umkrystallisiert und getrocknet. Die bei 204 bis 206° schmelzende Substanz erwies sich als wenig sublimierbar und zeichnete sich besonders durch die prachtvolle, blauviolette Färbung aus, welche beim Zusammenbringen einer geringen Menge mit konzentrierter Schwefelsäure entstand. Die Ausbeute von 0,0954 g dieses Stoffes war kaum zu einer Analyse ausreichend. Es wurde indessen doch die Abwesenheit von Krystallwasser konstatiert.

> Die Verbrennung von 0,0954 Substanz ergab $CO_2 = 0{,}2048 =$ 58,54 Proz. C. $H_2O = 0{,}0555 = 6{,}45$ Proz. H, woraus allenfalls die Formel $C_{22}H_{29}O_{10}$ (verlangt C = 58,63 Proz. : H = 6,34 Proz.) berechnet werden könnte.

Neben den angeführten Produkten konnte die Entwickelung von Kohlensäure nachgewiesen werden, abgesehen von geringen Resten unveränderten Ausgangsmaterials und etwas brauner amorpher Masse. Aus alledem konnte der Schlufs gezogen werden, dafs die Oxydation zu energisch gewesen war, um gröfsere Mengen einer einheitlichen Substanz zu gewinnen.

Ich änderte daher in einem zweiten Versuche mit 20 g Podophyllotoxin die Versuchsbedingungen in folgender Weise ab: 1 Teil Podophyllotoxin wurde mit Wasser fein angerieben und in eine Lösung von $^1/_2$ Teil Kalihydrat in Wasser eingetragen, hierauf in der Kälte durch allmähliches Zusetzen von Permanganatlösung (2 proz.) oxydiert. Es wurde bis zur Beendigung der Oxydation ungefähr 1 Teil übermangansaures Kali verbraucht. Nach dem Abfiltrieren und Ansäuern des resultierenden gelben Filtrats wurde wie oben mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther nahm auch hier eine prachtvolle blaue Fluorescenz an und löste eine Substanz, die schon beim Abdestillieren des Äthers im Kolben in schönen, langen farblosen Nadeln krystallisierte. Da dieser Körper nicht ganz leicht in Äther und fast gar nicht in kaltem Wasser löslich war, so schied sich nach einigem Stehen aus der mit Äther behandelten Flüssigkeit eine noch gröfsere Menge Substanz aus, die leicht durch einfaches Abfiltrieren gewonnen werden konnte. Nachdem sich aus dem zur Ausschüttelung benutzten Äther der krystallinische Körper fast vollständig ausgeschieden hatte, wurde der letzte Rest Äther verdampft und der Rückstand mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt; derselbe färbte sich dabei sehr schön rot und zeigte im auffallenden Lichte abermals starke blaue Fluorescenz, leider liefs sich aber kein krystallinischer Körper mehr daraus isolieren, es hinterblieben vielmehr beim Verdunsten nur geringe Mengen einer bräunlich-grünen, amorphen Substanz.

Aus der mit Äther ausgeschüttelten, von ausgeschiedenen Krystallen befreiten, schwefelsäurehaltigen Urflüssigkeit setzte sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Körper von gelber Farbe ab. Derselbe wurde von der Flüssigkeit abfiltriert und nach dem Waschen mit kaltem Wasser getrocknet.

Es hatten sich somit diesmal bei der Oxydation in der Kälte, abgesehen von geringen Mengen Kohlensäure und braunen, amorphen Substanzen in der Hauptsache zwei Körper gebildet. Das in gröfserer Menge erhaltene Produkt, das ich Podophyllsäure nenne, ist in Spiritus leicht, schwerer in warmem Wasser und Äther, noch schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisiert aus Äther sowie aus einem Gemenge von Benzol und Spiritus in Form langer, gut ausgebildeter farbloser Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 158 bis 160°. Die

wässerige Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Aus den mit Hilfe von Alkalien hergestellten Lösungen wird Podophyllsäure durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Sie ist ohne Wirkung auf den Tierkörper.

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt eine dunkelrote, allmählich in Grün übergehende Färbung. Die mit Kalihydrat genau neutralisierte wässerige Lösung ergab mit:

Goldchlorid keine Fällung,

essigsaurem Kupfer bläulichen Niederschlag,

Chlorbaryum keine Fällung,

Chlorcalcium keine Fällung,

Quecksilberchlorid nach einiger Zeit schwache Trübung,

Silbernitrat weifsen, in viel Wasser löslichen Niederschlag.

Krystallwasser enthielt die Substanz nicht. Die Analysen der auf oben angegebene Weise erhaltenen Substanz ergaben zunächst folgende, wenig übereinstimmende Resultate:

0,2020 Substanz, bei 100° konstant, ergaben:

CO_2 0,4422 = 59,67 Proz. C.
H_2O 0,0985 = 5,42 „ H.

0,2176 Substanz, bei 100° konstant, ergaben:

CO_2 0,4855 = 60,84 Proz. C.
H_2O 0,1056 = 5,39 „ H.

Eine spätere, mit nochmals wiederholt umkrystallisierter Substanz ausgeführte Analyse ergab:

0,2380 Substanz, bei 100° konstant, ergaben:

CO_2 0,5345 = 61,20 Proz. C.
H_2O 0,1103 = 5,23 „ H.

Da auf Grund dieser analytischen Daten die Aufstellung einer Formel für die Podophyllsäure nicht gut thunlich war, so versuchte ich bei dem Mangel gröfserer Mengen von Substanz die Darstellung eines Salzes, in der Hoffnung, durch die Analyse desselben den gewünschten Aufschlufs zu erhalten. Es gelang mir in der That, auf folgende Weise ein gut krystallisiertes Kupfersalz darzustellen:

Ich suspendierte die Säure in wenig Wasser, neutralisierte genau mit Kalihydrat und setzte zu der neutralen Lösung so viel Wasser zu, bis eine herausgenommene Reagenzglasprobe auf Zusatz von essigsaurem Kupfer eben keine Fällung mehr gab. (Das Kupfersalz der Säure ist in viel Wasser löslich.) Darauf versetzte ich die Lösung mit essigsaurem

Kupfer im Überschufs und liefs die entstandene blaue Flüssigkeit in der Kälte im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten. Schon nach kurzer Zeit schieden sich sehr gut ausgebildete Krystalle aus, die nach einiger Zeit abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurden.

Das Salz krystallisiert in schönen Prismen von hellgrüner Farbe. Es ist in Spiritus leicht, schwerer in Wasser löslich. Mit heifsem Wasser in Berührung gebracht, zersetzt es sich unter Schwarzfärbung; aus diesem Grunde ist auch ein Umkrystallisieren aus Wasser nicht möglich. Beim Erhitzen im trockenen Zustande färbt es sich bei 168 bis 170° dunkel und schmilzt unter Zersetzung.

Die mit dem Salze im Schiffchen ausgeführte Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

Substanz: 0,2217, bei 100° konstant, ergaben:

CO_2	0,4432	54,515 Proz. C
H_2O	0,1028	5,151 „ H

Zur Feststellung des Kupfergehaltes wurde das Salz vorsichtig unter Zusatz von Quecksilberoxyd im Tiegel verbrannt, wobei ein deutlicher, unverkennbarer Geruch nach Cumarin auftrat, und das zurückbleibende Kupferoxyd in Rechnung gezogen.

0,2217 Substanz bei 100° konstant lieferten 0,0198 CuO = 8,93 Proz. CuO = 7,122 Proz. Cu.
0,2114 Substanz bei 100° konstant lieferten 0,0187 CuO = 8,89 Proz. CuO = 7,09 Proz. Cu.
Im Mittel = 8,91 Proz. CuO = 7,10 Proz. Cu.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht für die Säure = 405,5. Die aus dem oben angegebenen C- und H-Gehalt, sowie aus den Kupferbestimmungen erhaltenen Resultate lassen sich auf folgende Molekularformel des Kupfersalzes berechnen:

$$\underbrace{(C_{20}H_{23}O_9)_2Cu}_{877,2}$$

Verlangt:		Gefunden:
C	54,74	54,52 Proz.
H	5,24	5,15 „
O	32,81	33,23 „
Cu	7,43	7,10 „

Die Formel der freien Säure würde demnach $C_{20}H_{24}O_9$ sein (Molekulargewicht 408, gefunden 405,5) und liefse sich dieselbe auch durch die Annahme mit den bei der letzten Analyse der freien Säure

gefundenen Zahlen in Einklang bringen, dafs hier vielleicht ein Anhydrid der Säure vorgelegen hat.

$C_{20}H_{24}O_9 - H_2O$ würde verlangen:		Gefunden:	
C	61,54	C	61,20
H	5,64	H	5,23
O	32,82	O	33,57

Da die Formel $C_{20}H_{24}O_9$ gegenüber dem Kohlenstoffgehalt des ursprünglichen Körpers ein Minus von 3 Kohlenstoffatomen aufweist, so könnte wohl der Oxydationsvorgang nach folgender Formel vor sich gegangen sein:

$$C_{23}H_{24}O_9 + O_6 = C_{23}H_{24}O_{15} = C_{20}H_{24}O_9 + 3CO_2,$$

zumal da auch die Bildung von Kohlensäure bei der Oxydation selbst direkt beobachtet wurde.

Der beim Stehen der mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeit freiwillig aus derselben abgeschiedene gelbe Körper lag leider in sehr geringer Menge vor, und war daher ein Umkrystallisieren sowohl, als auch das Anfertigen von Analysen unmöglich. Er stellt sehr kleine, mikroskopische Prismen von hellgelber Farbe dar, deren Schmelzpunkt bei 190° liegt. In Wasser ist er fast unlöslich, leichter in Spiritus. Er hat den Charakter einer Säure, löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgeschieden. Die Lösung in Alkalien zeigt prachtvoll blaue Fluorescenz. Die Versuche, irgendwelche Identitätsreaktion für den Körper zu finden, schlugen fehl, auch gelang es mir nicht, wie ich anfangs vermutete, die Identität mit der Kunz'schen Chrysatropasäure oder dem Skopoletin, mit dem es im allgemeinen die gröfste Ähnlichkeit hat, nachzuweisen, möglicherweise nur infolge der äufserst geringen Mengen, die mir zur Reinigung zu Gebote standen.

Wenn nun auch obige Reduktions- und Oxydationsversuche leider nicht zu bekannten Körpern geführt haben und auch in keiner Weise positiven Aufschlufs über die Konstitution des Podophyllotoxins gegeben haben, so glaube ich doch, einesteils aus dem Auftreten eines deutlichen, intensiven Cumaringeruches beim Verbrennen des Kupfersalzes der Podophyllsäure und der Ähnlichkeit des gelben Oxydationsproduktes mit den Körpern der Äskuletinreihe, anderenteils aus dem Auftreten stark fluorescierender Körper und aus der Entstehung von intensiv nach Akroleïn und Phenol riechenden Dämpfen bei der Reduktion mit Zinkstaub auf die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines Zimmtsäurekernes im Podophyllotoxin schliefsen zu dürfen.

Es war nun weiter meine Aufgabe, das Verhältnis des Podophyllotoxins zum Pikropodophyllin aufzuklären. Wie schon in der Einleitung bemerkt worden ist, glaubte Podwyssotzki in ersterem zwei Körper vor sich zu haben, das krystallinische Pikropodophyllin und die amorphe Pikropodophyllinsäure. Da mir nun der wirksame Bestandteil in krystallinischer Form vorlag, so mufste die weitere Untersuchung des Podophyllotoxins auch Aufschlufs über das Pikropodophyllin und seine Entstehung geben. Um zunächst die Angaben Podwyssotzki's über das Pikropodophyllin zu kontrollieren, stellte ich mir nach dem in der Einleitung angegebenen Kalkverfahren eine gröfsere Menge krystallinischen Pikropodophyllins dar, wobei ich die Beobachtung machte, dafs nicht aus allen Sorten Podophyllin Pikropodophyllin gewonnen werden konnte. Aus einer von einer hiesigen Firma bezogenen Sorte, die sehr schön gelb aussah, gelang es mir nicht, die geringste Menge Pikropodophyllin darzustellen. In den Preislisten der Drogenhäuser ist häufig Podophyllin in Ammoniak klar löslich, als besonders teures, gereinigtes Podophyllin angeführt. Da nun aber sowohl das Pikropodophyllin als auch das Podophyllotoxin in Ammoniak ziemlich schwer löslich sind, so ist es wohl nicht ganz undenkbar, dafs das Fehlen des Pikropodophyllins in gewissen Handelssorten des Podophyllins in dem angewandten Reinigungsverfahren seinen Grund hat.

Die zur Prüfung des Podophyllins auf den Gehalt an amorphem Podophyllotoxin in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebrachten Methoden sind nach Auffindung des krystallinischen Podophyllotoxins wohl überflüssig geworden; da das wirksame Podophyllotoxin, wie ich weiter unten zeigen werde, in einem sehr einfachen Verhältnis zum Pikropodophyllin steht, so dürfte es sich empfehlen, zur Wertbestimmung des Podophyllins einfach aus demselben das leicht rein darzustellende Pikropodophyllin zu isolieren. Ein ganz geringer Kalkgehalt, der bisweilen dem Pikropodophyllin anhaftet und sehr schwer zu entfernen ist, dürfte wohl für vorliegende Zwecke aufser Acht gelassen werden können.

Ich konnte an dem von mir dargestellten Pikropodophyllin fast alle von Podwyssotzki angegebenen Eigenschaften wiederfinden, nur gelang es mir durch häufiges Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nach und nach bis auf 227° zu erhöhen (Podwyssotzki's erste Arbeit 195 bis 200°. Zweite Arbeit 200 bis 210°), bei welcher Temperatur er konstant blieb. Auch entstand beim Zusammenbringen mit konzentrierter

Schwefelsäure nicht eine rotbraune, sondern eine fast rein rote Färbung, die allmählich, namentlich an den Rändern, einen grünlichen Schimmer annahm. Die Substanz enthielt, ebenso wie die Podwyssotzki'sche, kein Krystallwasser. Das Resultat der Analysen war indessen ein wesentlich anderes. Es wurden gefunden bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd:

I. Substanz: 0,3100 g ergaben $CO_2 = 0{,}7046$ g und $H_2O = 0{,}1490$ g.
II. Substanz: 0,2603 g ergaben $CO_2 = 0{,}5911$ g und $H_2O = 0{,}1266$ g.
III. Substanz: 0,2692 g ergaben $CO_2 = 0{,}6109$ g und $H_2O = 0{,}1291$ g.

	I.	II.	III.	Im Mittel gefunden:		Podwyssotzki:	
C	61,98	61,89	61,85 Proz.	C	61,90 Proz.	C	67,71 Proz.
H	5,34	5,40	5,32 „	H	5,35 „	H	5,88 „
O	32,68	32,71	32,83 „	O	32,75 „	O	26,41 „

Diese Werte entsprechen genau der Formel des Podophyllotoxins, $C_{23}H_{24}O_9$, welche verlangt: C = 62,16 H = 5,30.

Es lag infolge dieses Resultates die Vermutung nahe, dafs auch beim Behandeln des krystallisierten Podophyllotoxins mit Alkalien das Pikropodophyllin entsteht, und ich erhielt es in der That aus diesem ebenso, wie nach der Podwyssotzki'schen Kalkbehandlung des Chloroformextraktes. Krystallisiertes Podophyllotoxin wurde in heifsem Alkohol gelöst, hierzu wenig starke, wässerige Ammoniaklösung gesetzt und das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade dem Sieden überlassen. Beim Erkalten erstarrte der ganze Inhalt der Kochflasche krystallinisch. Die gut ausgebildeten nadelförmigen Krystalle wurden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und aus starkem Alkohol umkrystallisiert. Spätere Versuche haben gezeigt, dafs letzteres bei Verwendung chemisch reinen Podophyllotoxins überflüssig ist, da der Schmelzpunkt der erhaltenen Substanz sich durch häufigeres Umkrystallisieren nicht mehr ändert. Derselbe lag bei 227°. Im übrigen waren die Krystalle von intensiv bitterem Geschmack und zeigten alle Eigenschaften des Pikropodophyllins. Nach dem Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure entstand zuerst rote, später ins Grüne übergehende Färbung. Auch die folgenden Analysen bestätigen die Annahme, dafs in der That nichts anderes als Pikropodophyllin vorlag:

I. Substanz: 0,3110 g ergaben $CO_2 = 0{,}7072$ g und $H_2O = 0{,}1558$ g.
II. Substanz: 0,2889 g ergaben $CO_2 = 0{,}6561$ g und $H_2O = 0{,}1407$ g.
III. Substanz: 0,2535 g ergaben $CO_2 = 0{,}5758$ g und $H_2O = 0{,}1257$ g.

	I.	II.	III.		Im Mittel:	
C	62,01	61,93	61,94	Proz.	C 61,96	Proz.
H	5,53	5,41	5,50	„	H 5,48	„
O	32,46	32,66	32,56	„	O 32,56	„

Was die Ausbeute betrifft, so gelingt es mittels der oben beschriebenen Ammoniakmethode, das Podophyllotoxin fast quantitativ in Pikropodophyllin überzuführen.

Es war somit zunächst der sichere Nachweis erbracht, dafs Podophyllotoxin und Pikropodophyllin Körper von gleicher prozentischer Zusammensetzung sind und dafs sich ersteres leicht in letzteres verwandeln läfst. Durch die grofse Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der beiden Körper war die Annahme ausgeschlossen, dafs sie identisch sind. Sie konnten aber möglicherweise in dem Verhältnisse von Polymeren zu einander stehen, und es war daher womöglich das Molekulargewicht auch des Pikropodophyllins zu ermitteln.

Ich benutzte zu diesem Zwecke wiederum das Raoult-Beckmann'sche Verfahren der Siedepunkterhöhung mit gutem Erfolge. Die Methode der Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung liefs mich auch hier infolge der schweren Löslichkeit des Pikropodophyllins in Eisessig im Stiche. Als Lösungsmittel wurde Aceton benutzt. Das Ergebnis war folgendes:

In 100 Teilen Aceton Substanz:	Erhöhung des Siedepunktes	Daraus berechnetes Molekulargewicht:	Barometer:
0,5660	0,0200	472,6	758
1,1141	0,0425	437,7	
1,8	0,0650	462,4	
2,3129	0,0900	429,1	

Im Mittel berechnetes Molekulargewicht: 450,45.

$C_{23}H_{24}O_9 = 444$.

Es sind sonach Podophyllotoxin und Pikropodophyllin unzweifelhaft als isomere Körper anzusehen, und die Entstehung des letzteren aus dem ersteren wird auf intramolekulare Umlagerungen zurückzuführen sein, in welche aber erst dann ein befriedigender Einblick zu gewinnen sein wird, wenn die Konstitution eines der beiden Körper aufgeklärt ist. Ich mufs mich daher zunächst darauf beschränken, die Unterschiede in dem physikalischen und chemischen Verhalten der beiden Körper hervorzuheben.

1. Schmelzpunkt des Podophyllotoxins 95°, Schmelzpunkt des Pikropodophyllins 227°.

2. Optisches Verhalten: Podophyllotoxin ist stark linksdrehend, Pikropodophyllin optisch inaktiv.
3. Löslichkeit: Pikropodophyllin ist in allen Lösungsmitteln schwieriger löslich als Podophyllotoxin.
4. Das Podophyllotoxin giebt die Millon'sche Reaktion, Pikropodophyllin nicht.[1]

Bei der Oxydation und Reduktion des Pikropodophyllins entstanden dieselben Körper wie aus dem Podophyllotoxin.

Nach den mitgeteilten Untersuchungen kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dafs die Ansicht Podwyssotzki's über die Entstehungsweise des Pikropodophyllins durch Spaltung des Podophyllotoxins in jenes und Pikropodophyllinsäure eine irrige ist.

Es war mir nun darum zu thun, die Pikropodophyllinsäure, die sich noch in den von dem krystallinischen Podophyllotoxin befreiten Rückständen des Chloroformextraktes vorfinden mufste, ebenfalls, und wenn möglich in krystallinischem Zustande, zu isolieren. Zu dem Zwecke wurden die Rückstände in verdünntem Spiritus gelöst und mit in verdünntem Spiritus gelöstem Barythydrat im Überschufs versetzt. Der entstandene, in Spiritus schwer lösliche Niederschlag wurde auf einem Filter mit Alkohol gewaschen und dann mit Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug hierauf mit Schwefelsäure zersetzt und der abfiltrierte schwefelsaure Baryt mit starkem Alkohol ausgekocht. Da die Säure in kaltem Wasser schwer löslich ist, mufste dieselbe zum grofsen Teil mit dem schwefelsauren Baryt niederfallen und durch den Alkohol auf-

---

[1] Nickel giebt an, dafs bei allen aromatischen Verbindungen, die an einen Benzol- oder Naphtalinkern eine Hydroxylgruppe oder die von ihr abgeleitete Methoxylgruppe gebunden enthalten, auch wenn neben der Hydroxylgruppe eine Aldehydgruppe oder Karboxylgruppe oder eine Seitenkette in den Benzolkern tritt, auch selbst, wenn in der Seitenkette Hydroxyl- oder Amidogruppen vorhanden sind, mit Millon's Reagens eine charakteristische Rotfärbung eintritt. Ist jedoch dem Benzolkern eine Nitrogruppe oder noch eine zweite Hydroxylgruppe angelagert, so erzeugt das Reagens keine Rotfärbung mehr. Da nun sowohl in dem Podophyllotoxin, als auch in dem Pikropodophyllin aller Wahrscheinlichkeit nach keine Hydroxylgruppen existieren, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs der Übergang des Podophyllotoxins in das Pikropodophyllin auf der Umlagerung einer oder mehrerer der vorhandenen Methoxylgruppen beruht.

E. Nickel. Über die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen.

genommen werden. Nachdem das Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht war, wurde der Rückstand wiederholt in wenig verdünntem Ammoniak gelöst und durch Essigsäure wieder ausgeschieden. Es resultierte, nach öfterem Wiederholen dieser Manipulation, eine in kaltem Wasser schwer, in heifsem viel leichter, in Alkohol sehr leicht lösliche Gallerte, die nach dem Verreiben, Auswaschen mit wenig Wasser und Abfiltrieren beim Eintrocknen in unreinem Zustande zu gummiähnlichen Körnchen, in reinem Zustande dagegen vollständig in feine, zarte Nadeln überging. Dieselben sind in Chloroform und Äther löslich und zeigen in ihrem ganzen sonstigen Verhalten die gröfste Ähnlichkeit mit der von Podwyssotzki isolierten Pikropodophyllinsäure, von welcher er glaubte, dafs dieselbe nicht krystallinisch darzustellen sei. Leider fehlt in seiner Arbeit die Angabe des Schmelzpunktes der froschlaichähnlichen Gallerte. Die nach Möglichkeit gereinigte krystallisierte Säure schmolz bei 156 bis 158°. Beim Befeuchten derselben mit konzentrierter Schwefelsäure entstand Rotfärbung, beim Behandeln mit gewöhnlicher warmer Kalilauge verwandelte sie sich in eine braune, amorphe Masse. Die erzielte Ausbeute war eine so geringe, dafs die Ausführung von Elementaranalysen nicht möglich war.

Es liegt aber die Vermutung nahe, dafs die Pikropodophyllinsäure identisch mit der durch Oxydation aus Podophyllotoxin erhaltenen Säure der Formel $C_{20}H_{24}O_9$ ist, deren Schmelzpunkt bei 158 bis 160° liegt. Letztere giebt mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Rotfärbung, und ich konnte auch bei ihr bisweilen die Bildung von Gallerten beobachten.

Aufser dieser Säure und geringen Mengen Pikropodophyllin konnte ich keinen charakteristischen Körper mehr aus den Rückständen isolieren, zuletzt blieb eine dunkelbraune, amorphe, harzartige Masse, die in Alkalien unlöslich war, zurück.

Der zweite von Podwyssotzki krystallinisch dargestellte Körper ist die von ihm Podophylloquercetin benannte Substanz, deren von demselben Autor angegebene Darstellung bereits oben angegeben worden ist. Auf Grund einer Analyse und des sonstigen Verhaltens vermutet Podwyssotzki, dafs diese Substanz identisch mit dem von Rigaud[1] zuerst aus dem Glykosid Quercitrin dargestellten Quercetin sei.

Ich stellte nun zunächst eine geringe Menge Podophylloquercetin nach der von Podwyssotzki angegebenen Methode dar, machte dabei

[1] Rigaud. Annalen d. Chem. u. Pharm. 90, 283.

aber die Erfahrung, dafs das zeitraubende, mit viel Materialverlust, sowie mit der Gefahr der Zersetzung verbundene Bleiverfahren zweckmäfsig zu umgehen ist. Ich änderte daher das Verfahren wie folgt ab, wobei ich zugleich bemerke, dafs ich mich selbstverständlich von der Identität der auf beide Weisen dargestellten Präparate durch Analyse etc. überzeugte. Die grobgepulverte, zur Darstellung von Podophyllotoxin bereits mit Petroläther und Chloroform erschöpfte Wurzel wird mit kaltem Äther so lange extrahiert, bis derselbe nur noch wenig gefärbt erscheint. Nach dem Filtrieren wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende grau- bis braungelbe, undurchsichtige Extrakt einige Tage an einem kühlen Orte bei Seite gestellt, wobei ein Teil desselben in krystallinische Form übergeht. Die Gesamtmenge wird hierauf mit kaltem Eisessig aufgeschwemmt und filtriert. Die Krystalle sind in Eisessig schwer löslich, während die beigemengten Extraktmassen und Unreinheiten sich leicht lösen. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Krystalle werden noch einige Male mit kaltem Eisessig angerührt, abermals filtriert und dann so lange mit kaltem Eisessig gewaschen, bis derselbe hellgelb gefärbt abläuft. Die nunmehr rein hellgelb aussehende Substanz wird einige Male aus heifsem verdünnten Spiritus und zuletzt aus heifsem Eisessig umkrystallisiert. Zur Reindarstellung des Podophylloquercetins ist ein sehr häufiges Umkrystallisieren, am besten im Kohlensäurestrom, notwendig. Auch bei der reinsten Substanz bilden sich beim Auskrystallisieren an der Luft braune Ränder, und färbt sich die Mutterlauge dunkel.

Der so erhaltene reine Körper wurde zunächst nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier bei Zimmertemperatur, später im Exsiccator über Calciumoxyd von anhängendem Eisessig befreit. Er stellt, je nach der Konzentration der Lösung, aus der sich die Krystalle ausscheiden, kleine, schön hellgelbe Nadeln oder lange S-förmig gekrümmte in einander verschlungene Krystalle dar, die das Licht stark brechen. Der Schmelzpunkt liegt bei 275 bis 277°. Der Schmelzpunkt sowohl der aus Eisessig, als auch der nur aus verdünntem Spiritus umkrystallisierten Substanz lag bei 275 bis 277° (247 bis 250° Podwyssotzki). Später stellte ich zum Vergleiche (siehe weiter unten) Podophylloquercetin nur mit Hilfe von Spiritus mit Vermeidung jedweder Säure oder sonstiger stark einwirkender Substanz dar, aber auch hier erhielt ich wiederum genau denselben Schmelzpunkt. Die Angaben Podwyssotzki's betreffend die Grünfärbung mit Eisenchlorid,

Sublimation nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie Löslichkeit in Alkalien fand ich vollauf bestätigt. Mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, färbt sich das Podophylloquercetin orangerot, mit konzentrierter Salpetersäure dunkelrot bis braun, mit rauchender Salpetersäure ebenso.

In Wasser ist der Körper fast unlöslich, sehr schwer in kaltem Eisessig, leichter in heifsem Eisessig und Äther, am leichtesten in starkem Alkohol. Die Eisessiglösung zeigt mit Millon's Reagens die charakteristische Rotfärbung der hydroxylierten oder methoxylierten Benzole. Alkalische Kupferlösung wird in der Wärme leicht reduziert, ebenso ammoniakalische Silberlösung, und ist hierin vielleicht der Grund zu suchen, weshalb Guareschi[1] die Anwesenheit eines Glykosides in der Podophyllumwurzel annahm.

Zum Zwecke der Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet. Krystallwasser war vorhanden. Indessen scheint das Podophylloquercetin je nach dem Lösungsmittel und der Schnelligkeit des Auskrystallisierens mit verschiedenen Mengen Krystallwasser aufzutreten, wie verschiedene in dieser Richtung gemachte Versuche gezeigt haben. Der Prozentgehalt des Krystallwassers schwankte bei den verschiedenen Bestimmungen zwischen 6,67 und 16,23 Proz. Die Analysen ergaben:

I. 0,2343 g Substanz ergaben $CO_2 = 5255$ g und $H_2O = 0{,}0771$ g.
II. 0,2718 g Substanz ergaben $CO_2 = 0{,}6086$ g und $H_2O = 0{,}0936$ g.

	I.	II.	Gefunden im Mittel:
C	61,16	61,06	61,11 Proz.
H	3,65	3,80	3,72 „
O	35,19	35,14	35,17 „

Daraus berechnet sich die Formel $C_{23}H_{16}O_{10}$. $C_{23}H_{16}O_{10}$ verlangt:

61,06 Proz. C,
3,54 „ H.

Podwyssotzki fand:

C 59,37
H 4,01

Die bis jetzt von Liebermann & Hamburger angegebene Formel für Quercetin aus Quercitrin $C_{24}H_{16}O_{11}$ verlangt:

C 59,5 Proz.
H 4,13 „

Da die von mir gefundenen Zahlen so wenig mit den von Podwyssotzki gefundenen sowohl, als auch mit den von anderen Autoren

[1] Guareschi, Acad. d. Lin. 79.

für Quercetin (aus Quercitrin) gefundenen übereinstimmen, andererseits wiederum die Eigenschaften des Podophylloquercetins fast genau den Eigenschaften des Quercetins gleichen, so war zunächst an die Möglichkeit zu denken, dafs in der Art und Weise der Darstellung oder in der Temperatur des Trocknens die Differenzen begründet sein könnten. Die Angaben von Hlasiwetz,[1] dafs das Trocknen des Quercetins bei 100° nicht genüge, fand ich gleich Herzig,[2] der schon für das Quercetin nachgewiesen, dafs ein höheres Trocknen zwecklos sei, auch beim Podophylloquercetin nicht bestätigt. Ich trocknete zunächst das Podophylloquercetin bei 100° bis zum konstanten Gewicht und steigerte dann langsam die Temperatur bis 160°, ohne auch nur die geringste weitere Abnahme konstatieren zu können. Nicht ganz unwahrscheinlich war dagegen die Annahme, dafs das häufige Behandeln mit heifsem Eisessig auf irgendeine Weise eine Abspaltung von Wasser bewirkt haben könnte. Um auch diesem Einwande zu begegnen, stellte ich mir, wie oben bereits bemerkt, ein Präparat nur mit Hilfe von verdünntem Alkohol mit Ausschlufs von Eisessig und jedem anderem Lösungsmittel dar, welche Prozedur allerdings infolge der Massen Unreinigkeiten eine sehr zeitraubende war. Ich erhielt indessen schliefslich doch auch auf diese Weise das Podophylloquercetin in reinem mikrokrystallinischem Zustande. Der Schmelzpunkt lag bei 275 bis 277°. Die Analyse des zuerst bei 100°, dann ohne jede Abnahme bei 150° getrockneten Substanz ergab:

III. Substanz 0,2742 g ergaben: CO_2 = 0,6140 g = 61,06 Proz. C. H_2O = 0,0903 g = 3,77 Proz. H.

Die Identität der Präparate beider Darstellungsmethoden war hiermit unzweifelhaft bewiesen.

Nach der Zusammenstellung von Liebermann & Hamburger[3] sind die bisher für das Quercetin aufgestellten Formeln folgende:

Rigaud $C_{24}H_{20}O_{11}$ und $C_{24}H_{18}O_{11}$,
Wurtz $C_{26}H_{20}O_{12}$,
Gerhardt $C_{26}H_{16}O_{10}$,
Hlasiwetz $C_{23}H_{16}O_{10}$ und $C_{27}H_{18}O_{12}$,
Stein $C_{20}H_{24}O_9$,
Zwenger und Dronke $C_{26}H_{20}O_{12}$,

[1] Hlasiwetz, Annalen d. Chem. und Pharm. 112 (96).
[2] Herzig, Monatsh. f. Chem. 1885 (875).
[3] Liebermann & Hamburger. Ber. 79 (1178).

Löwe $C_{15}H_{12}O_7$,
Latour und Magnier $C_{27}H_{20}O_{12}$,
Liebermann und Hamburger $C_{24}H_{16}O_{11}$.

Das Podophylloquercetin würde der von Hlasiwetz angegebenen Formel $C_{23}H_{16}O_{10}$ entsprechen. Dieser Autor hat indessen den von dieser Formel geforderten C-Gehalt nicht durch die Analyse erhalten können, sondern folgert die Formel nur aus der von ihm angenommenen Spaltungsgleichung. Er nimmt an, dafs Quercetin sehr hartnäckig Wasser zurückhalte und erst bei sehr hoher Temperatur unter teilweiser Zersetzung den letzten Rest des Wassers abgebe. Er fand in der That eine Erhöhung des C-Gehaltes mit der Steigerung der Trockentemperatur. Quercetin, bei 200° getrocknet, lieferte ihm schon 60, 33 bis 60,54 Proz. entsprechend der Formel $(C_{23}H_{16}O_{10})_2 + H_2O$. Es wäre wohl nach diesen Untersuchungen nicht ausgeschlossen, dafs in dem Podophylloquercetin das natürliche Anhydrid des Quercetins vorläge. Leider sind in der Litteratur nirgends die Schmelzpunkte des untersuchten Quercetins angegeben, die doch in diesem Falle von der gröfsten Wichtigkeit sind. Die Formel des Quercetins ist sonach auch gegenwärtig noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, und auch Herzig spricht in einer seiner letzten Arbeiten über Quercetin die Vermutung aus, dafs die von Liebermann und Hamburger aufgestellte Formel noch nicht die richtige sei.

Zum Vergleiche mit den bisher untersuchten Quercetinen und zur Bestimmung der im Podophylloquercetin enthaltenen Hydroxylzahl wurde von mir die Acetylverbindung dargestellt, und zwar nach der von Liebermann angegebenen Methode durch Kochen mit entwässertem essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich ölige Tropfen ausschieden, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrten und von der Flüssigkeit abfiltriert wurden. Die krystallinische Masse liefs sich leicht aus starkem Alkohol umkrystallisieren; auch hier machte ich wiederum die Beobachtung, dafs beim Einwirken von atmosphärischer Luft eine teilweise Zersetzung unter Farbenveränderung vor sich geht. Gieſst man nämlich die heifse alkoholische Lösung von reinem Acetylpodophylloquercetin, die fast farblos aussieht, auf ein Faltenfilter, so läuft die Flüssigkeit weingelb hindurch, es scheiden sich wieder zwar weifse Krystalle von Acetylpodophylloquercetin aus, aber die Mutterlauge bleibt gelb. Bei der Filtration im Kohlensäurestrom konnte ich diese

Gelbfärbung vermeiden. Die erhaltenen Krystalle sind farblose, lange, schlangenartig gewundene Nadeln, die unter einander verfilzt sind, so dafs man die ganze Krystallmasse aus der Krystallisierschale auf einmal herausnehmen kann. Der Schmelzpunkt des reinen Acetylproduktes lag bei 180 bis 182° (Liebermann und Hamburger 196 bis 198°, Herzig 189 bis 191°). Im übrigen verhält sich das Produkt den von Liebermann und Hamburger, sowie Herzig dargestellten Acetylprodukten ganz ähnlich. Krystallwasser ist nicht vorhanden. Die Verbrennungen wurden zum Teil im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd, zum Teil mit chromsaurem Blei im Bajonnetrohr ausgeführt, sie ergaben:

I. Substanz 0,2854 g, bei 100° konstant, ergaben $CO_2 = 0{,}6070$ g und $H_2O = 0{,}1010$ g (Kupferoxyd).
II. Substanz 0,3006 g, bei 100° konstant, ergaben $CO_2 = 0{,}6437$ g und $H_2O = 0{,}1115$ g (chromsaures Blei),
III. Substanz 0,2740 g, bei 100° konstant, ergaben $CO_2 = 0{,}5809$ g und $H_2O = 0{,}1013$ g (Kupferoxyd),
IV. Substanz 0,2450 g, bei 100° konstant, ergaben $CO_2 = 0{,}5231$ g und $H_2O = 0{,}0880$ g (chromsaures Blei),
V. Substanz 0,2342 g, bei 100° konstant, ergaben $CO_2 = 0{,}5005$ g und $H_2O = 0{,}0950$ g (chromsaures Blei).

	I.	II.	III.	IV.	V.	Gefunden im Mittel:
C	57,99	58,39	57,81	58,22	58,27	58,14 Proz.
H	3,86	4,12	4,10	3,99	4,50	4,13 „
O	38,15	37,49	38,09	37,79	37,23	37,73 „

Aus diesen Zahlen läfst sich nun mit Zugrundelegung der oben aufgestellten Podophylloquercetinformel ($C_{23}H_{16}O_{10}$) keine Formel für ein Acetylpodophylloquercetin berechnen. Faßt man aber das Podophylloquercetin als ein Anhydrid auf und nimmt man an, dafs dasselbe bei der Acetylierung und, wie später erwähnt werden wird, auch bei der Benzoylierung oder vielleicht nach dem Zusammenbringen des öligen Reaktionsproduktes mit Wasser ein Molekül Wasser aufnimmt, erhält man eine auffallend gute Übereinstimmung der Analysenwerte mit den berechneten, und zwar nicht nur für das Acetylquercetin, sondern auch für die weiter unten zu besprechende Benzoylverbindung:

$$C_{23}H_{16}O_{10} + H_2O = C_{23}H_{18}O_{11}.$$

$C_{23}H_{12}(C_2H_3O)_6O_{11} = C_{35}H_{30}O_{17}$ würde erfordern:	Im Mittel gefunden:
C 58,1	58,14
H 4,1	4,13

Da sich die Zahl der Hydroxylgruppen aus den analytischen Ergebnissen nicht ohne weiteres folgern läfst, wurde die Acetylbestimmung nach Liebermann, die sich auch hier sehr gut bewährte, vorgenommen.

1,0223 Substanz, bei 110° konstant, gaben nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 0,6402 Quercetin, bei 110° konstant, 62,62 Proz. Quercetin.

Berechnet für $C_{35}H_{30}O_{17}$ = 62,6 Proz.

Demnach würde das Podophylloquercetin sechs Hydroxylgruppen enthalten. Das bei der Spaltung wieder erhaltene Podophylloquercetin wurde zur Kontrolle der Richtigkeit obiger Annahmen der Analyse unterworfen. Um jede etwa mögliche Veränderung zu vermeiden, wurde das Produkt ohne jede Umkrystallisation direkt nach dem Trocknen bei 110° zum konstanten Gewicht im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt. Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

Substanz: 0,2955 g ergaben CO_2 = 0,6601 g = 60,92 Proz. C und H_2O = 0,0978 g = 3,68 Proz.

$C_{23}H_{16}O_{10}$ verlangt:

C 61,06
H 3,54

Es war hiermit der Beweis geliefert, dafs das Quercetin unverändert wieder gewonnen worden war.

Behufs Gewinnung des Benzoylpodophylloquercetins wurde Podophylloquercetin in 10proz. Natronlauge gelöst und die entstandene gelbe Lösung einige Zeit mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Schon nach wenigen Sekunden entstand ein weifser Niederschlag, und die überstehende Lösung wurde fast farblos. Nach kurzem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und wiederholt, erst mit verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser, ausgewaschen. Der Niederschlag ist in Wasser und Spiritus so gut wie unlöslich, löst sich dagegen in Benzol, Eisessig und Chloroform. Er wurde mittels eines Gemisches von 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol ebenfalls unter Anwendung des Kohlensäurestromes umkrystallisiert. Aus der Lösung scheidet sich der Körper in kurzen, besenförmig gruppierten Nadeln von weifser Farbe ab. Sein Schmelzpunkt lag bei 239°.

Die Analyse ergab:

I. Substanz: 0,2452 g ergaben CO_2 = 0,6388 g und H_2O = 0,0855 g,
II. „ 0,2593 g „ CO_2 = 0,6786 g „ H_2O = 0,0900 g.

	I.	II.
C	71,04	71,36 Proz.
H	3,87	3,85 „
O	25,09	24,79 „

Im Mittel gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{12}(C_7H_5O)_6O_{11} = C_{65}H_{42}O_{17}$:
C 71,20	71,2
H 3,84	3,80
O 24,96	

Durch Erhitzen von Podophylloquercetin mit Benzoësäureanhydrid im Kölbchen auf 150°, gelang es mir noch, einen anderen Körper in geringer Menge zu erhalten, derselbe trat in weifslich gelben Krystallen auf, schien aber nach der Inkonstanz der Analyse etc. sehr wahrscheinlich ein Gemenge von verschiedenen Benzoylierungsstufen zu sein.

Der Schmelzpunkt lag bei 178°.

Herzig[1] ist es gelungen, Äthyl- und ebenso Methylgruppen in das Quercetin einzuführen und auf diese Weise ein gelbgefärbtes Methylquercetin zu erhalten, das in schönen, langen Nadeln krystallisiert und einen Schmelzpunkt 156 bis 157° hat. Er vermochte dieses Methylprodukt aufserdem noch zu acetylieren. Da ihm ferner der Nachweis gelang, dafs das Methylquercetin 6 Methylgruppen enthält, für das Acetylquercin sich aber 8 Acetylgruppen ergaben, so nimmt er an, dafs im Quercetin eine chinonähnliche Bindung existiert, die durch das Acetylieren gelöst wird. Er erklärt auf diese Weise den Übergang der gelben Farbe des Quercetins in die weifse des Acetylproduktes.

Es gelang nun zwar auch mir mit Benutzung der von Herzig angegebenen Methoden, ein in schönen gelben Nadeln krystallisierendes Methylpodophylloquercetin darzustellen, das bei 137 bis 139° schmolz, dessen Analysen aber Zahlen ergaben, die keinerlei Schlufsfolgerungen gestatteten. Es wurden gefunden:

I. Substanz 0,2118 g ergaben $CO_2 = 0{,}5082$ g und $H_2O = 0{,}1160$ g.
II. Substanz 0,3013 g ergaben $CO_2 = 0{,}7240$ g und $H_2O = 0{,}1550$ g.

	I.	II.	Im Mittel gefunden:
C	65,43	65,52 Proz.	C 65,47 Proz.
H	6,08	5,71 „	H 5,89 „
O	28,49	28,77 „	O 28,64 „

Die Werte stimmen allenfalls zu der Formel $C_{23}H_{16}(CH_2)_8O_{10}$, die aber mit den für das Acetyl- resp. Benzoylprodukt aufgestellten

[1] Herzig, Monatsh. f. Chem. 1884 (83).

Ausdrücken nicht gut in Einklang zu bringen ist. Leider führte auch die Methoxylbestimmung nach Zeisel, welche ich mit dem von mir dargestellten Methylpodophylloquercetin ausführte,[1] nicht zur Aufklärung der vorliegenden Differenzen, und ich mufste auf die weitere Verfolgung der Sache verzichten, da mir das erforderliche Material nicht mehr zu Gebote stand.

Ich verkenne durchaus nicht, dafs meine Untersuchungen die definitive Aufstellung einer Formel für das Podophylloquercetin noch nicht gestatten. Die Frage, ob dasselbe mit dem Quercetin aus Quercitrin identisch ist oder nicht, kann ich gleichfalls nicht mit Sicherheit entscheiden, da ja, wie schon oben bemerkt, auch die Untersuchungen über das Quercetin noch nicht abgeschlossen sind. Die bei 5 untereinander vortrefflich übereinstimmenden Analysen von mir gefundenen Kohlenstoffzahlen (Durchschnitt 61,03 Proz.) sind erheblich höher als die von Herzig angenommenen (59,5 Proz.), und ich darf es daher vorläufig wenigstens als sehr wahrscheinlich bezeichnen, dafs Podophylloquercetin und Quercetin nicht identisch sind.

Zum Schlufs sei noch eine Beobachtung über das Verhalten des Podophylloquercetins beim Erhitzen mit konzentriertem HCl im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. mitgeteilt. Dabei tritt Rotbraunfärbung ein, und nach dem Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit schön ausgebildete, dunkelrote Nadeln ab, die man leicht durch Filtration von der Flüssigkeit trennen kann. Sie sind unlöslich in Wasser, verwandeln sich aber beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus Spiritus oder Eisessig rasch wieder in gewöhnliches, hellgelbes Podophylloquercetin.

[1] Es wurde vorher durch einen Versuch festgestellt, dafs das Podophylloquercetin selbst keine Methoxylgruppe enthält.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene [illegible] oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Verlag von AUGUST HIRSCHWALD in Berlin.

Soeben erschien:

Handbuch
der
allgemeinen und speciellen Arzneiverordnungslehre.

Auf Grundlage des Arzneibuchs für das Deutsche Reich und der fremden neuesten Pharmakopöen bearbeitet
von
Prof. Dr. **C. A. Ewald.**

Zwölfte vermehrte Auflage.

Erste Lieferung. gr. 8. 1891. 6 Mk.

Vollständig in 3 Lieferungen à 6 Mk., welche in schneller Folge erscheinen werden. [11]

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Handbuch der analytischen Chemie
von
Professor Dr. A. Classen
in Aachen.

II. Theil. Quantitative Analyse.
Vierte vermehrte und verbesserte Auflage.
Mit 75 Holzschnitten. 8. geh. ℳ 9,—.
(Preis des I. Theiles: Qualitative Analyse M. 6,—.)

Ueber Cyanmethaemoglobin
und den Nachweis der Blausäure
von
Professor Dr. R. Kobert
in Dorpat.
Mit einer Farbentafel. gr. 8. geh. M. 2,80. [13]

von PONCET Glashütten-Werke
BERLIN SO., Köpnickrstr. 54.
Fabrik und Lager
sämmtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefäße. [7]
Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Unterzeichnete suchen vollständige Reihen, einzelne Jahrgänge und Bände der nachstehenden Zeitschriften zu kaufen, und bitten um Angebote derselben: **Liebig, Annalen; Gilbert & Poggendorf, Annalen; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.** [12]

LIST & FRANKE, Buchhändler, LEIPZIG.

Archiv für Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [5]

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert [13]

Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker

in Edenkoben.

Verlag von R. Friedländer & Sohn

BERLIN NW., Carlstr. 11.

Soeben erschien: [14]

Biographisch-litterarisches

Handwörterbuch

der wissenschaftlich bedeutenden

Chemiker

herausgegeben

von **Dr. Carl Schaedler**

Vereideter Chemiker u. Sachverständiger der Kgl. Gerichte zu Berlin. Verf. d. Technologien der Fette u. Öle: 1. des Pflanzen- u. Tierreichs, 2. der Fossilien; der Chemie der Kohlenwasserstoffe; der Untersuchungen der Fette u. Öle u. anderer Werke.

Preis ℳ 3,—. In Leinenband ℳ 3,60.

---

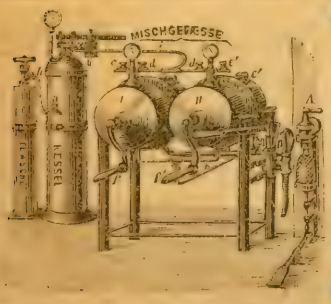
[8] **Einwickelpapiere,**

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.



E. ALISCH & Co.

Hofkupferschmiede,

BERLIN, Lindenstr. 20/21

empfiehlt

Mineralwasser-Apparate

mit Verwendung flüssiger Kohlensäure von **200—2000 Mk.** [3]

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 4.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 22. Juni.

INHALT.

Seite

H. Solereder, Beiträge zur Kenntnis neuer Drogen *(Swietenia humilis Zucc.)* 249

Rudolf Kürsten, II. Über Rhizoma Pannae *(Aspidium athamanticum, Kunze)* 258

Ernst Opitz, III. Über das Fett und ein ätherisches Öl der Sabadillsamen 265

Ernst Opitz, IV. Über das Fett aus *Amanita pantherina* und *Boletus luridus* 290

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.)

Karl Polstorff und **Karl Bülow,** Über die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe 292

W. Kwasnik, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink 310

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

Karl Seubert, Über basische Zinksulfite und ihre Bestimmung in Verbandstoffen 316

Eingegangene Beiträge.

W. Kinzel, Über einige Oxydationsprodukte des Para-Phenetidins.

K. Kresling, Beiträge zur Kenntnis des Blütenstaubes von *Pinus silvestris.*

U. Eckart, Chemische Untersuchungen des deutschen und türkischen Rosenöles.

(Geschlossen den 13. VI. 1891.)

ARCHIV DER PHARMACIE.

229. Band, 4. Heft.

Beiträge zur Kenntnis neuer Drogen.

Von Privatdozent Dr. H. Solereder.

(Eingegangen den 6. IV. 1891.)

I. Über eine aus den Samen von *Swietenia humilis Zucc.* bestehende Droge aus Mexiko.

Unter dem obigen Haupttitel gedenke ich Mitteilungen botanischen Inhaltes über neue Drogen in zwangloser Folge in diesem Archiv zu veröffentlichen.

Ich beginne mit einer solchen über eine aus Samen bestehende Droge, welche ich im verflossenen Oktober von der Firma E. Merck in Darmstadt erhielt, mit dem Ersuchen, die Stammpflanze derselben zu ermitteln. Die betreffenden Samen waren von Herrn Dr. Willy Merck zu Puebla in Mexiko auf dem Markte von einem Quacksalber erstanden worden und erwiesen sich als sehr giftig.

So wünschenswert als mir die Bestimmung der Stammpflanze hingestellt wurde, so wenig wahrscheinlich erschien mir vorerst dieselbe, da bekanntlich von vielen tropischen Gewächsen die Früchte und Samen nicht oder nur ungenügend bekannt und infolgedessen auch nur unvollständig in unseren Sammlungen vertreten sind.

Unter der Anwendung der anatomischen Methode aber, welche weit schwierigere Fragen, wie namentlich aus zahlreichen Abhandlungen Radlkofer's zu ersehen ist, von welchen ich hier als sachverwandt nur die Zurückführung der Gattung *Omphalocarpum* zu den Sapotaceen (Sitz.-Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss., 1881, p. 265 ff.) auf Grund der Struktur von Frucht und Same namhaft machen will, ihrer Lösung entgegengeführt hat, gestaltete sich alsbald die mir gestellte Aufgabe wider Erwarten günstig.

Die Beobachtung von sekretführenden Zellen in der Samenschale und in dem Gewebe des Embryos veranlafste mich, zunächst die Familien, für welche, dank den Untersuchungen der Schule Radlkofer's,

das Vorkommen von Sekretzellen bekannt ist, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der morphologischen Verhältnisse, in Betracht zu ziehen. So kam ich bald zu dem Resultate, dafs der in Frage stehende Same einer Meliacee angehören müsse. Und nun war es unschwer, unter Berücksichtigung des Stammlandes (Mexiko) und unter Zuziehung von Vergleichsmaterial, die Droge als sicher zur Gattung *Swietenia* und zuletzt als zu *Sw. humilis Zucc.* gehörig festzustellen, von welcher Art mir glücklicherweise die von Zuccarini beschriebenen und im Herbarium Monacense befindlichen Originalfrüchte und -Samen, die von Karwinski in Mexiko gesammelt worden waren, als Vergleichsmaterial zur Verfügung standen.

Bevor ich auf die nähere Beschreibung der Samendroge, beziehungsweise des Samens von Swietenia humilis Zucc. eingehe, will ich in Kürze einiges über die Stammpflanze und deren Blüten und Früchte vorausschicken.

Swietenia humilis[1] *Zucc.* (in Abh. d. bayer. Akad. d. Wiss. II, 1837, p. 355 ff. u. Taf. 7 A u. B) aus der Familie der Meliaceen ist nach Zuccarini ein Baum von 20 bis 30′ Höhe und mit einer Stammdicke von 2′, dessen Holz an Härte dem Mahagoniholz gleichkommt. Derselbe wächst in Mexiko längs des pazifischen Ozeans auf trockenem, sandigem Standorte bis in eine Höhe von 1000′ über dem Meere.

Seine Blätter sind paarig gefiedert und 3 bis 4jochig; die Fiederblättchen sind gegenständig, fast sitzend, und besitzen eine lanzettliche, ungleichseitige Spreite, die im Vergleiche mit den Fiederblättchen der verwandten *Sw. Mahagoni* aufserordentlich lang zugespitzt sind.

Nachdem sich die Blätter entwickelt haben, brechen im Februar die unscheinbaren Blüten hervor, die in rispige Inflorescenzen angeordnet sind. Kelch und Krone der Blüten sind in Fünfzahl gebaut.

---

[1] Von der Gattung *Swietenia* sind aufser *Sw. humilis* noch zwei Arten zur Zeit bekannt, von welchen die eine, *Sw. Mahagoni,* der bekannte Mahagonibaum in Südflorida, Westindien, Centralamerika und Peru vorkommt, während die andere Art, *Sw. angolana Welw.,* wie schon der Artname sagt, in Westafrika ihre Heimat hat. (S. Casimir de Candolle in Suites au Prodr., vol. I, 1878, p. 723, wo aus Versehen für die Gattung *Swietenia* nur Mexiko und die Antillen, nicht aber auch Westafrika als Verbreitungsbezirk angegeben ist, obwohl dort unter den Arten die *Sw. angolana* angeführt ist; diese unvollständige Standortsangabe ist, wie bemerkt sein mag, auch in Durand, Index, 1888, p. 62 übergegangen.)

Innerhalb der Kronblätter findet sich, wie bei Swietenia und den Meliaceen überhaupt, ein aus der Verwachsung der Filamente hervorgegangenes krugförmiges Gebilde, mit dessen 10 Randzähnen die im Innern desselben sitzenden 10 Antheren alternieren. Noch weiter innen sieht man endlich den an seiner Basis von einem fleischigen ringförmigen Discus umschlossenen, oberständigen, flaschenförmigen Fruchtknoten, der fünffächerig ist und von einem cylindrischen Griffel und schliefslich von einer schildförmigen Narbe gekrönt wird. Jedes Fach des Fruchtknotens enthält zwei Reihen von Samenknospen, die nahe der Spitze des Faches von einer Centralplacenta entspringen.

Aus der unscheinbaren Blüte geht im selben Monate (Februar) des folgenden Jahres eine ansehnliche Kapselfrucht hervor. Der ursprünglich dünne Blütenstiel ist bis zur Kleinfingerdicke herangewachsen. Die Frucht von umgekehrt birnförmiger Gestalt und an der Spitze mit einem dicken, konisch gestalteten Fortsatze versehen, erreicht einen Längsdurchmesser von etwa 15 cm (6 bis 8 Zoll nach Zuccarini) und einen Breitedurchmesser von 7 cm (4 bis 5 Zoll nach Zuccarini).

Die Frucht ist eine fünffächerige Kapsel und besitzt eine septifrage Dehiscenz. Letztere beginnt an der Basis der Frucht und schreitet gegen die Spitze derselben fort, wo die Klappen längere Zeit mit einander in Verbindung bleiben (Fig. 1). In der Mitte der Kapsel befindet sich eine sehr dicke (Durchmesser = 5 cm), fast walzenförmig gestaltete, fünfkantige bis fünfflügelige Mittelsäule (Fig. 3), welche die fünf Fruchtfächer gegen einander abgrenzt. Jedes der letzteren enthält 8 bis 12 Samen, die in zwei Längsreihen von dem obersten Teile der Mittelsäule herabhängen (Fig. 2). Die Aufsenwand der Kapsel besteht aus einem 6 bis 7 mm Dicke besitzenden holzigen Perikarpe mit dünnem, pergamentartigem Endokarpe, das sich in der reifen Frucht von dem übrigen Gewebe loslöst.

Die Samen sind geflügelt und von beträchtlicher Länge (8 bis 9 cm). Dieselben sind mit der Spitze des messerförmig gestalteten, relativ dicken und schwammig brüchigen, (nach Zuccarini) $1^1/_2$ bis 3″ langen Flügels an den Placenten befestigt, während die „eigentlichen Samenkörper“ d. h. die den Embryo umschliefsenden, wesentlichen Teile des Samens in der Frucht nach unten zu liegen kommen und schindelförmig über einander gelagert sind, dabei von oben nach unten an Gröfse zunehmend (Fig. 2). Letztere besitzen infolge der schindeligen

Deckung eine unregelmäfsige Gestaltung, die sich leichter in der Zeichnung (Fig. 4 und 5) erkennen, als mit Worten beschreiben läfst. Der Samenflügel wird in seiner ganzen Länge von der Rhaphe durchzogen, welche in dem eigentlichen Samenkörper an der in den Fig. 4 und 5 mit *ch* (= Chalaza) bezeichneten Stelle endigt. Die Mikropyle ist äufserlich nicht sichtbar; die Mikropylegegend ist in der Zeichnung durch *m* angedeutet.

Die Samen zeichnen sich, wie hier gleich bemerkt sein mag, durch ihre aufserordentliche Leichtigkeit aus. Ein Same wiegt im Durchschnitt = 0,5 g.

Die mir von E. Merck zugekommene Samendroge besteht nur aus den „eigentlichen Samenkörpern"; die Flügel werden, bevor die Samen in den Handel kommen, wohl deshalb, weil sie keine wirksamen Stoffe in sich schliefsen, weggeschnitten.

Ich gehe daher zur näheren Betrachtung des „eigentlichen Samenkörpers" über. Derselbe ist äufserlich durch eine matte gelbbraune Färbung ausgezeichnet. Die Schale desselben trennt sich beim Öffnen des reifen Samens in zwei Partieen, in eine äufsere, welche gleich dem Samenflügel eine schwammige und zerbrechliche Beschaffenheit hat und eine innere dünnere, welche mit dem Samenkerne fest verbunden ist.

Der Samenkern mit dem daran festhaftenden inneren Teile der Samenschale hat Gestalt und Gröfse einer gewöhnlichen Bohne. Seine Oberfläche ist durch eine eigenartige, von Sekretzellen herrührende, weifse, mehlartige Bestäubung ausgezeichnet. Auf der einen schmalen, etwas ausgerandeten Längskante findet sich ein länglicher, bräunlich gefärbter Streifen (Fig. 6 *a*), welcher die Chalaza (*ch*) markiert. Auf der anderen schmalen Längskante macht sich in der Mitte, der Chalaza gegenüber, durch eine kleine konische Hervorragung das Würzelchen und damit die Mikropylegegend (*m*) bemerkbar. Untersucht man den Samenkern selbst näher, so findet man, dafs derselbe aus dem gleich eingehender zu beschreibenden Embryo, dessen Längsaxe die Längsaxe des ganzen Samens kreuzt, und aus spärlichem, gröfstenteils zusammengedrücktem Eiweifse, dessen Struktur gleichfalls im folgenden ausführlich besprochen wird, zusammengesetzt ist.

Der Same von *Sw. humilis* und ebenso von *Sw. Mahagoni*, wie hier gleich beigefügt sein mag, ist also streng genommen eiweifshaltig, während derselbe von Zuccarini (l. c.) für *Sw. humilis* als eiweifslos bezeichnet wird.

Eiweifshaltig, wenn auch in anderer Weise, wie ich gefunden habe, werden die Samen der Gattung Swietenia zunächst von Pyr. de Candolle (in Prodr. I, 1824, p. 625) bezeichnet, der ein *„albumen carnosum“* für dieselben angiebt, weiter von Bentham Hooker (in Gen. Plant. I, 1862, p. 338), welche für Swietenia einen *„embryo cotyledonibus inter se et cum albumine conferruminatis“* beschreiben und schliefslich von Casimir de Candolle (in Suites au Prodromus, Vol. I, 1878, p. 723), der für das Genus in Übereinstimmung mit der älteren Angabe von Gaertner (De fructibus et seminibus, Vol. II, 1791, p. 89 und Tab. 96) ein *„albumen plus minusve carnosum“* hervorhebt. Nach der Darstellung dieser Autoren scheint es mir fraglich, ob dieselben das wahre, nur rudimentär ausgebildete Albumen, das nur unter der Anwendung des Mikroskopes nachgewiesen werden kann, wirklich gesehen haben. Höchst wahrscheinlich sind die Angaben der genannten Autoren, und insbesondere die von Bentham-Hooker auf eine irrige Deutung des Samenquerschnittes (Fig. 7) zurückzuführen, welcher ganz dazu angethan ist, den nur mit der Lupe arbeitenden Systematiker irre zu führen. Betrachtet man nämlich einen senkrecht zum gröfsten Durchmesser ausgeführten und somit parallel der Längsaxe des Embryos gelegenen Durchschnitt des Samenkernes von *Swietenia humilis* (Fig. 7) oder *Sw. Mahagoni* (Gaertner, l. c., Tab. 96) mit der Lupe, so glaubt man im Innern des Samenkernes eine Abgrenzung von Cotyledonen gegenüber einem, dem einzelnen Cotyledon an Dicke beiderseits etwa gleichkommenden Albumen durch zwei dunkle Linien wahrzunehmen. Dieses scheinbare Albumen läfst sich von dem inneren Teile des Samenkernes, den scheinbar als Cotyledonen entgegentretenden Teilen, nicht ablösen. Die Untersuchung unter dem Mikroskope zeigt nun sofort, dafs das, was man für das Albumen zu halten geneigt ist, mit zu den Cotyledonen gehört und weiter, dafs die dunklen Linien, welche als Abgrenzung eines scheinbaren Albumens gegenüber Cotyledonen nur zu leicht gedeutet werden können, durch eine Reihe quer- und längsdurchschnittener junger Gefäfsbündel, sogenannter Procambiumstränge, hervorgerufen werden.

Der Embryo, welcher den gröfsten Teil des Samenkernes bildet, besteht aus den zwei fest an einander haftenden, grofsen, flachen, fleischigen und ölreichen Cotyledonen von elliptischer Gestalt (Fig. 6 und 8, *b* und *b'*), einem sehr kurzen, pyramidal gestalteten Würzelchen (Fig. 8, *w*), das in die kurze Axe der von den Cotyledonen gebildeten

Ellipse fällt und aus einer kleinen aus dem Vegetationskegel (*v*) und zwei eiförmigen, denselben nebst zwei weiteren jugendlichen Blattanlagen (Fig. 8, *d* und *d'*) umhüllenden Blättchen (Fig. 8, *c*) bestehenden Plumula. Die Cotyledonen sind äufserst fest miteinander verbunden, indem jeder derselben auf der der Chalaza gegenüber liegenden Längskante — und zwar der eine Cotyledon rechts vom Würzelchen, der andere links von demselben — etwas über den anderen Cotyledon herübergreift (Fig. 6). Eine wirkliche Verwachsung der Cotyledonen ist nicht vorhanden, weil dieselben nach längerem Kochen und bei Anwendung der Präpariernadel sich unversehrt von einander ablösen lassen.

Nachdem ich nun die Teile des Samens näher besprochen habe, gehe ich zur Struktur der Samenteile, zunächst der Samenschale, über.

Die äufsere Samenschale besteht vornehmlich aus einem schwammigen, luftführenden Gewebe, das auf der Bruchfläche markähnlich und weifs, wie etwa das Hollundermark, aussieht. Die Zellen dieses Gewebes sind kugelig oder ellipsoidisch gestaltet und lassen gröfsere und kleinere Intercellularräume zwischen sich. Die Wandungen der Zellen sind verholzt und durch eine netzförmige Verdickung ausgezeichnet; die unverdickt gebliebenen Stellen der Membrane sind rundlich oder eckig und erreichen einen Durchmesser von 6 bis 7 μ.

Dieses Gewebe, dessen Zellen nach aufsen wie innen kleiner werden, ist von einer Epidermis bedeckt, deren Zellen nur zum Teil verholzte Wandungen und in diesem Falle an allen ihren Wandteilen — auch an den Aufsenwandungen — dieselbe netzartige Verdickung wie die darunter liegenden Gewebezellen aufweisen, zum anderen Teile unverholzte Wände und dann nur eine feine, schwer wahrnehmbare Tüpfelung besitzen. Die Epidermis enthält grofse Spaltöffnungen, deren Schliefszellen zusammengenommen einen fast kreisrunden Umrifs haben. In den Epidermiszellen sind braune, gerbstoffhaltige Inhaltsreste vorhanden, welche die hellbraune Färbung der Samenoberfläche bedingen.

Die innersten Schichten des schwammigen Gewebes, die, wie schon gesagt ist, kleinerzellig werden, enthalten hin und wieder hendyoedrische Krystalle aus oxalsaurem Kalke, die ähnlich, wie die Rosanoff'schen Drusen, in Cellulosekammern eingeschlossen sind.

An das schwammige Gewebe der Samenschale schliefst sich nach innen ein Sklerenchymmantel, der nur in der Chalazagegend, in der Umgebung der Rhaphegefäfsbündel aussetzt, an, meist gebildet aus einer einzigen oder doch nur wenigen Schichten bandförmiger, in der-

selben Schicht mittels der Bandflächen aneinander gereihter und mit kleinen schief spaltenförmigen Tüpfeln versehener Zellen, welche in der Querrichtung des Samens verlaufen, mithin auf Längsschnitten des Samens der Quere nach, d. h. nach ihren kürzeren Durchmessern durchschnitten werden (Fig. 10.).

Das auf den Sklerenchymmantel weiter nach innen folgende, noch dem äufseren Teile der Samenschale angehörende, dünnwandige, im allgemeinen kurzgliederige Gewebe enthält stellenweise verholzte und getüpfelte Zellen, die in derselben Richtung, wie das bandförmige Sklerenchym gestreckt sind und aufserdem Sekretzellen.[1] Der Inhalt der letzteren besteht insbesondere aus Harzkörnern, die durch Jodlösung nicht tingiert werden und ist in Alkohol bis auf wenige, mit Jodlösung sich braunfärbende, wahrscheinlich aus Protoplasma bestehende Reste löslich. Diese Sekretzellen bedingen die mehlartige Bestäubung des äufseren Teiles der Samenschale.

Der innere Teil, d. i. der dem Samenkern anhaftende Teil der Samenschale, besteht aus der Fortsetzung des eben besprochenen dünnwandigen, Sekretzellen enthaltenden Gewebes. Die Sekretzellen veranlassen hier wieder eine mehlartige Bestäubung, und zwar hier der Samenkernoberfläche, wovon schon oben die Rede war. Die innerste Schicht dieses Teiles der Samenschale und damit die innerste Zellage der ganzen Samenschale stellt ein kleinzelliges Epithelium dar.

Nun folgt nach innen, durch eine Cuticula von der Samenschale getrennt, der eigentliche Samenkern, bestehend aus dem spärlichen Eiweifs und dem Embryo.

Das Eiweifs, von dem ich infolge Mangels einer entwickelungsgeschichtlichen Untersuchung des Samens nicht sagen kann, ob es Endosperm oder Perisperm ist, wird, wie oben schon angedeutet wurde, zum gröfsten Teil aus zusammengedrücktem Zellgewebe ohne Reservestoffe gebildet. Dasselbe besteht von aufsen nach innen zunächst aus einer sogenannten Glasschicht, einer glasig aussehenden Membrane, die

[1] Sekretzellen sind in der Samenschale, und zwar insbesondere in der Nähe des Nabels, bereits von Radlkofer wiederholt bei bestimmten Meliaceen beobachtet worden, so bei Arten von *Chisocheton, Dysoxylum, Sandoricum* und *Turraea*. Bei *Turraea abyssinica* und *Dysoxylum ptychocarpum* besteht ihr Inhalt, ähnlich wie bei der in Rede stehenden *Swietenia*, aus Harzkörnern. (Siehe Radlkofer über *Cupania* etc. in Sitz.-Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss., 1879, p. 594 und Radlkofer, über die Gliederung der Familie der Sapindaceen in Sitz.-Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss., 1890, p. 152.)

sich beim Zerren mit der Nadel unter dem Mikroskope, sowie durch Braunfärbung weniger in den Zellumina vorhandener Inhaltsstoffe mit Jodlösung als ein zusammengedrückter Zellkomplex deutlichst zu erkennen giebt, sodann aus einer, in der Chalazagegend aus 2 bis 3 Schichten nicht zusammengedrückter Zellen (Fig. 9*e*), die rücksichtlich ihres Inhaltes mit den Zellen der in folgendem zu besprechenden Cotyledonen übereinstimmen und schliefslich aus einer zweiten Glasschicht. Dafs dieses ganze Schichtensystem Eiweifs — ob Perisperm oder Endosperm, lasse ich dahingestellt — ist, unterliegt wohl keinem Zweifel. Dafür spricht die Abgrenzung desselben gegen die Samenschale hin durch eine Cuticula, aufser in der Chalazagegend. Dafür spricht weiter die Natur der Inhaltsstoffe in der einen mittleren, unversehrt gebliebenen Gewebeschicht. Ein ähnlich zusammengesetztes Eiweifs besitzt, wie beigefügt sein mag, der Same von *Cydonia vulgaris*, nur mit dem Unterschiede, dafs der mittlere, unversehrte Teil des Eiweifses hier reichschichtig ist (siehe Berg, anatom. Atlas, 1865, Taf. XLVI, Fig. 122 und Tschirch, angewandte Pflanzenanatomie I, 1889, p. 51, Fig. 41).

Das Gewebe der Cotyledonen ist gegen das Albumen durch eine kleinzellige Epidermis, an die sich nach innen allmählich gröfser werdende Zellen anschliefsen, abgegrenzt. Dasselbe besteht aus kugeligen oder ellipsoidischen Zellen, zwischen welchen sich gröfsere und kleinere Intercellularräume finden. Die Wandungen der Zellen sind verhältnismäfsig dünn und mit feinen, schwer sichtbaren Tüpfelfeldern versehen. Die Zellen des Cotyledonargewebes enthalten fettes Öl und Eiweifssubstanzen, aber keine Spur von Stärkemehl. Zwischen den Öl und Proteïnsubstanz führenden Zellen finden sich auch zahlreiche, mit Harzkörnern erfüllte Sekretzellen.

Bei der Bestimmung der in Rede stehenden Droge als Same von *Swietenia humilis* erwies es sich nötig, auch die zweite, in Amerika heimische Swieteniaart, *Sw. Mahagoni*, in das Bereich der Untersuchung zu ziehen. Es soll daher zum Schlusse auch von den Samen dieser Art noch die Rede sein, auch deshalb, weil dieselben wahrscheinlich ähnliche Stoffe wie die Samen von *Sw. humilis* enthalten.[1]

---

[1] Beigefügt sei, dafs nach Costeletzky (Allg. med.-pharmaceut. Flora) das Öl der Samen von *Sw. Mahagoni* unter dem Namen „Karapatöl" als purgierendes Mittel in Westindien in Gebrauch ist und dafs auch die Rinde dieser Pflanze als tonisches und adstringierendes Mittel in Descourtilz, Flore médicale des Antilles, T. II, 1822, p. 125 aufgeführt ist.

Die Samen von *Swietenia Mahagoni* (Fig. 11) unterscheiden sich schon äufserlich von denen der Sw. humilis durch eine geringere Gröfse und mithin auch durch einen kleineren Samenkern, weiter durch eine geringere Dicke der Samenschale, welche daher minder schwammig ist, und insbesondere auch durch den Besitz eines weit dünneren häutigen Flügels. Trotz dieses verschiedenen Aussehens zeigt die Samenschale eine fast identische anatomische Struktur mit der von Sw. humilis. Auf eine mit kreisrunden Spaltöffnungen versehene Epidermis, die hier im Gegensatze zu der bei Sw. humilis ausschliefslich aus Zellen mit nicht verholzten Wandungen zusammengesetzt ist, folgt von aufsen nach innen mehrschichtiges, verholztwandiges, luftführendes Gewebe aus mehr oder minder isodiametrischen Zellen, deren Wandungen wieder netzartig verdickt sind, sodann die Schicht bandförmigen Sklerenchyms, dem an der Aufsenseite zahlreiche krystallführende Zellen aufgelagert sind, und schliefslich dünnwandiges Gewebe mit den Sekretzellen. Letzteres spaltet sich beim Öffnen des Samens in zwei Partieen, von welchen die innere dem Samenkerne fest anhängt. Der Samenkern wird aus einem, gleichwie bei Sw. humilis zusammengesetztem Eiweifse und dem ebenso, wie dort gelagerten und beschaffenen Embryo gebildet, dessen Gewebe auch dieselbe Struktur wie bei *Sw. humilis* aufweist.

Figurenerklärung.

(Fig. 1 bis 9 *Swietenia humilis;* Fig. 10 *Swietenia Mahagoni.*)

Fig. 1. Frucht von *Swietenia humilis*, im Aufspringen begriffen (nach Zuccarini). $^1/_4$ nat. Gr.

Fig. 2. Die geöffnete Frucht von *Swietenia humilis* nach Wegnahme der vorderen Klappen, um die Anheftung und gegenseitige Lagerung der Samen zu zeigen (nach Zuccarini). $^1/_4$ nat. Gr.

Fig. 3. Mittelsäule der Frucht von *Swietenia humilis* mit den Plazenten an der Spitze.

Fig. 4 u. 5. Same (der Reihe links vom Beschauer) von aufsen (Fig. 4) und von innen (Fig. 5) gesehen; *ch* = Chalaza, *m* = Mikropylegegend. $^4/_5$ nat. Gr.

Fig. 6. *a*) Samenkern, noch bedeckt von dem inneren Teile der Samenschale, mit der Chalaza (*ch*) und der Würzelchenspitze (*m*). *b* und *b'*: Die bei den auseinandergelegten Kotyledonen, *b'* mit der Vegetationsspitze und dem Würzelchen.

Fig. 7. Durchschnitt durch den Embryo, senkrecht zum gröfsten Druchmesser desselben und somit parallel der Längsaxe des Embryos.

Fig. 8. Durchschnitt durch den Embryo, in der Längsaxe des Embryos ausgeführt in starker Vergröfserung. (*b* und *b'* = Kotyledonen; *w* = Würzelchen; *c* = ein Blättchen des zweiten Blattpaares; *d* und *d'* = Anlagen des dritten Blattpaares; *v* = Vegetationskegel.)

Fig. 9. Querschnitt durch die Samenschale (s = äufserer Teil, s' = innerer Teil derselben), durch das Endosperm (e) und das äufsere Gewebe (b) des einen Cotyledons.

Fig. 10. Sklerenchymschicht der Samenschale auf dem Samenlängsschnitte.

Fig. 11. Same (aus der Reihe rechts vom Beschauer und von aufsen gesehen) von *Swietenia Mahagoni*. $^3/_4$ nat. Gr.

München, botanisches Laboratorium der Universität, im April 1891.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

II.[1] Über Rhizoma Pannae

(Aspidium athamanticum, Kunze).

Von Rudolf Kürsten.

(Eingegangen den 9. V. 1891.)

Rhizoma Pannae seu Uncomocomo ist der Stamm einer in Südafrika (Port Natal) einheimischen Farnart, welcher wohl zuerst von Martius 1852 nach Pape's *Prodromus Florae capensis medicinalis* als wahrscheinlich von *Aspidium athamanticum* abstammend bezeichnet wurde. Gegenwärtig findet sich die Annahme dieser Abstammung der Droge in allen Fachwerken acceptiert. Die Kaffernstämme bedienen sich derselben unter dem Namen Inkomankomo (Uncomocomo) im Infus oder in Pulverform als Bandwurmmittel. Nach Deutschland scheint die Droge zuerst im Jahre 1851 gekommen zu sein, Herr E. Raabe legte sie damals in Hamburg einer Apothekerversammlung noch als *„Radix filicis incognita"* vor. Nachdem in den darauffolgenden Jahren etwas gröfsere Mengen nach Europa gelangt waren, entspann sich zunächst eine ziemlich lebhafte Polemik über die Abstammung der Droge, da von verschiedenen Seiten behauptet wurde, es handle sich lediglich um das auch bei uns einheimische *Aspidium filix mas.* (Vgl. über diesen Streit: Deutsche Klinik 1856). O. Berg (Deutsche Klinik, November 1856) hat durch die Mitteilung einer genaueren Beschreibung der Droge, worin die Abweichungen von *Rhizoma filicis* präzis hervorgehoben sind, diese

[1] Vgl. Archiv d. Pharm. 1891, p. 220.

Streitfrage entschieden. Seither war von *Rhizoma Pannae* in der medizinischen und pharmaceutischen Litteratur kaum mehr die Rede. Obwohl man sich von der Wirksamkeit gegen Bandwurm überzeugt hatte, ist das Mittel doch niemals in die allgemeine Praxis übergegangen und gegenwärtig den meisten Ärzten wohl unbekannt. Nur von Seiten der Homöopathen scheint es sehr häufig gebraucht zu werden.

Durch freundliche Vermittelung des Herrn Apotheker Steinmetz in Leipzig gelangte das pharmakologische Institut in den Besitz einer gröfseren Menge der ganz frischen Droge, sowie auch einiger in Töpfen gezogenen Exemplare der lebenden Stammpflanze, die indessen auch in hiesigen Gärten gut gedeiht.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. R. Boehm habe ich eine genauere Untersuchung des Rhizoms in Hinsicht auf seine mikroskopischen Charaktere und chemischen Bestandteile unternommen, über deren Resultate ich im nachstehenden einen kurzen Bericht erstatte.

Die makroskopische Untersuchung ergab genau dieselben Resultate, wie sie schon von O. Berg (l. c.) beschrieben worden sind. Es dürfte jedoch nicht immer leicht sein, allein auf Grund des makroskopischen Aussehens *Rhizoma Pannae* von *Rhizoma filicis* zu unterscheiden, wenn auch in der Regel die Dimensionen der afrikanischen Droge viel gröfsere sind als die der europäischen.

Eine genauere mikroskopische Untersuchung erschien nun namentlich in Hinblick auf die Frage von Interesse, ob die von Schacht 1862 im Parenchym von *Rhizoma filicis* aufgefundenen, gestielten inneren Drüsen, welche höchst wahrscheinlich die Filixsäure absondern, auch in *Rhizoma Pannae* vorhanden sind. Zur Zeit, als O. Berg die Droge mikroskopisch untersuchte (1856), waren diese merkwürdigen Gebilde noch unbekannt.

Ich lasse daher zunächst eine kurze Beschreibung des durch erneuerte Untersuchung festgestellten mikroskopischen Befundes folgen.

Auf Querschnitten und Längsschnitten der Droge bieten die Zellen des Parenchyms, sowie auch die Fibrovasalstränge nichts wesentlich von *Rhizoma filicis* Abweichendes dar. Die farblosen Zellwände sind mit feinen, nicht sehr zahlreichen und oft auf gröfsere Strecken ganz fehlenden Porenkanälen durchsetzt. Als Zelleninhalt finden sich überall neben feinkörnigen Massen zahlreiche kleine Amylumkörner. Auf Längsschnitten erscheinen die Zellen des Grundgewebs etwas weniger axial gestreckt als es bei *Rhizoma filicis* der Fall ist.

Die auch im Parenchym von *Rhizoma Pannae* sehr verbreiteten Intercellularräume bieten bestimmte Eigentümlichkeiten dar. Sie erreichen auch in der nächsten Nähe der Gefäfsbündel nicht die Dimensionen wie bei *Rhizoma filicis*. Untersucht man Quer- oder Längsschnitte in Wasser und Glycerin, so findet man durch das ganze Parenchym zerstreut, entschieden aber am häufigsten in der Umgebung der Fibrovasalstränge, gröfsere und kleinere, unregelmäfsige Lücken zwischen den Zellen mit einem amorphen, rissig erscheinenden, gelbbraunen Material erfüllt, wie es niemals und nirgends innerhalb der Parenchymzellen als Zelleninhalt zu beobachten ist. In Wasser und Glycerin sind diese Massen unlöslich, schmelzen aber rasch hinweg, wenn man die Präparate in Weingeist legt, und sind überhaupt nicht zu beobachten, wenn man von vornherein in Spiritus konserviertes Material untersucht.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man diese harzähnlichen, niemals Krystalle aufweisenden Massen als ein Sekret auffafst, welches in die Intercellularräume des Parenchyms hinein von den Zellen abgesondert wird. (Vgl. Fig. 1.) Auf Querschnitten erscheinen diese Massen als rundliche, undurchsichtige Einsprengungen zwischen den Zellen; auf Längsschnitten läfst sich unzweideutig erkennen, dafs sie in der Regel den ganzen spaltenförmigen Zwischenraum zwischen zwei Zellwänden ausfüllen und häufig in vertikaler Richtung mit einander kommunizieren.

In Wasserglycerinpräparaten war von inneren Drüsenhaaren nichts zu entdecken, wohl aber war es nicht schwierig, sie in Spirituspräparaten (Längsschnitten) aufzufinden. Wie im Filixrhizom, so kommen sie auch in unserer Droge stets nur in der nächsten Umgebung der Gefäfsbündel und niemals in sehr grofser Anzahl vor.

Die dieser Abhandlung beigefügten Abbildungen (Fig. 2 bis 4) zeigen auf den ersten Blick, dafs wir es mit Gebilden zu thun haben, welche den Drüsen des Filixrhizoms analog sind. Sie ragen als kurzgestielte, bald mehr kugelige, bald mehr sackförmige Blasen in Intercellularräume hinein, in der Regel nur einzeln, zuweilen aber finden sich auch mehrere in einem Intercellularraum. Stets aber ist, von einer Zelle ausgehend, nur eine einzige Drüse wahrzunehmen. Nach Gestalt, Gröfse und Farbe zeigen sie weitgehende Verschiedenheiten, wie sie in gleicher Mannigfaltigkeit bei *Rhizoma filicis* nicht vorkommen.

In schönster Weise läfst sich an den Drüsen der Panna die Art und Weise des Zusammenhangs mit der Mutterzelle demonstrieren. Da,

wo im Präparate der Stiel vom Schnitte der Länge nach getroffen ist, erkennt man, dafs die Wand der Mutterzelle an der Ansatzstelle des Drüsenstiels zwar ihre Kontinuität behält, dafs aber dieser Teil der Zellmembran etwas verdickt und dicht von gröberen, in den Stiel ausmündenden Porenkanälen durchsetzt ist, so dafs also der Drüsenstiel und durch ihn die Drüse durch eine Art von Siebplatte, die der Zellwand angehört, mit dem Zelleninnern kommuniziert. Von der Fläche gesehen, erscheinen diese zierlichen, in der That einem Theeseiher ähnlichen Gebilde oft halbkugelig in die Zellenhöhle hineingewölbt. (Vgl. Fig. 2 bis 4.)

Der Drüsenstiel ist in der Regel kurz und cylindrisch hohl, der Drüsenkopf, wie bereits bemerkt, in Gestalt und Gröfse sehr verschieden. Zuweilen zeigen die Säcke eigentümliche Einschnürungen, zitzenförmige Fortsätze und Hervorwölbungen, oder aber sie sind auch durch Kollabieren abgeplattet und an den Rändern etwas umgebogen. (Fig. 4.)

Man findet in der Mehrzahl ganz farblose Exemplare, seltener solche, die bis zum Ansatz des Stiels tief orangegelb gefärbt sind. (Fig. 4.)

Bekanntlich bedecken sich die äufseren Oberflächen der Drüsen von *Filix mas* in Spirituspräparaten häufig mit einem dichten Überzug feiner Nadelkrystalle (Filixsäure?). Ähnliches kommt, wie aus Fig. 4 ersichtlich, auch bei den Pannadrüsen vor, und auch im Innern des Drüsensackes wurden zuweilen gut ausgebildete Nadelkrystalle wahrgenommen.

Die mit Drüsen besetzten Zellen zeigen, abgesehen von dem bereits Hervorgehobenen, keine Abweichung von den drüsenfreien Zellen. Niemals enthalten sie harzartige Tropfen oder Krystalle; Stärkekörner führen sie ebenso wie die drüsenfreien.

Die Entwicklungsgeschichte der Drüsen von Panna ist bis jetzt nicht weiter verfolgt worden. Im ganzen aber ist trotz der offenbar identischen physiologischen Bedeutung der feinere Bau dieser Organe ein so charakteristischer, dafs er allein schon eine sichere Unterscheidung von *Rhizoma filicis* und *Rhizoma Pannae* ermöglichen dürfte.

Bei der chemischen Untersuchung des Pannarhizoms war mein Hauptaugenmerk auf die Darstellung und Analyse eines krystallinischen Körpers gerichtet, welcher zuerst als krystallinischer Bodensatz in einem Gefäfse beobachtet wurde, in welchem längere Zeit ein Stück des Rhizoms in verdünntem Weingeist aufbewahrt worden war. Die Eigenschaften dieser Substanz liefsen von vornherein eine gewisse Ähnlichkeit derselben mit der Filixsäure nicht verkennen.

Behufs Gewinnung gröfserer Mengen des Körpers wurden 10 kg zerkleinerten Rhizoms im Perkolator mit 95⁰ Weingeist erschöpft und der nach Abdestillation des Weingeistes verbleibende Rückstand der Extraktion, nach dem Verteilen in Wasser, mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach der Destillation des Schütteläthers verblieb im Kolben eine mit Krystallen durchsetzte, dunkelbraune Masse, aus welcher zunächst die Hauptmenge der Krystalle durch Auswaschen mit kaltem Eisessig, in welchem sich die braunen Anteile leicht, die Krystalle hingegen wenig lösten, gewonnen werden konnte. Aus den braunen Eisessiglösungen schieden sich nachträglich bei längerem Stehen noch kleinere Mengen Krystalle ab, und der letzte, nicht unbeträchtliche Anteil derselben wurde nach Verjagung des Eisessigs bei gelinder Temperatur durch Auskochen des Rückstandes mit 50⁰ Alkohol erhalten, woraus sie sich nach dem Erkalten spontan ziemlich rein abschieden.

Zur definitiven Reinigung wurden die gesamten Krystalle wiederholt aus heifsem Eisessig oder 50⁰ Weingeist umkrystallisiert und auf diese Weise aus 10 kg Rhizom schliefslich 15,0 g reiner Substanz erhalten (0,15 Proz.).

Da, wie die weitere Untersuchung ergab, der Körper mit Filixsäure nicht identisch ist, so nenne ich ihn Pannasäure. Sie krystallisiert in makroskopischen, sehr dünnen, glänzenden, rechteckigen, linealförmigen Prismen von sehr lichtgelber Farbe, die sich etwas fettig anfühlen. Der Schmelzpunkt liegt bei 187 bis 192⁰ (Filixsäure nach Luck[1] 184,5, nach Daccomo[2] 179 bis 180⁰). Schon bei 80⁰ findet merkliche Sublimation statt.

Pannasäure ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Äther und heifsem Eisessig. Die alkoholische Lösung ist ohne bestimmten Geschmack, erzeugt aber auf der Zunge die Empfindung starken, lange anhaltenden Brennens. (In schwächerem Grade, offenbar infolge geringerer Löslichkeit in Alkohol, wird diese Empfindung auch von Filixsäure hervorgerufen.) Alkalien lösen die Substanz leicht und mit gelber Farbe. Aus der alkalischen Lösung wird auf Zusatz von Säuren ein weifser, sehr voluminöser, völlig amorpher Niederschlag abgeschieden, welcher nach dem Ausschütteln mit Äther wieder krystallinische Pannasäure liefert.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1888, p. 3465.
[2] ibid. 1888, p. 2962.

Zusatz von Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung bewirkt sofort eine intensive dunkelgrüne Färbung.

Mit konzentrierter Schwefelsäure begossen, lösten sich die Krystalle unter Auftreten einer schön citronengelben Färbung. Erwärmt man nun vorsichtig über der Gasflamme, so entwickelt sich deutlicher Isobuttersäuregeruch. (Ähnlich verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure Filixsäure. Auch sie löst sich mit hellgelber Farbe; einerseits ist aber hier der Buttersäuregeruch schon in der Kälte wahrnehmbar, andererseits verwandelt sich die hellgelbe Farbe beim Erwärmen in ein sehr lebhaftes Orangerot.)

Konzentrierte Salpetersäure ist in der Kälte ohne Wirkung auf Pannasäurekrystalle. Beim Erwärmen mit der Säure schmelzen sie zu blutroten Tropfen zusammen. (Filixsäure zeigt diese Färbung nicht.)

Die alkoholische Lösung der Pannasäure rötet blaues Lackmuspapier sehr schwach.

Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Elementaranalyse wurde die Pannasäure bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Krystallwasser war nicht vorhanden. Bei der Verbrennung im Schiffchen mit Kupferoxyd ergaben:

I.	0,2367 g	0,5437 CO_2 =	62,63	Proz. C.
		0,1443 H_2O =	6,77	„ H.
II.	0,2482 g	0,5693 CO_2 =	62,55	„ C.
		0,1486 H_2O =	6,65	„ H.
III.	0,2588 g	0,5944 CO_2 =	62,64	„ C.
		0,1563 H_2O =	6,70	„ H.

Im Mittel:		Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$:	
C	62,61	C	62,86
H	6,71	H	6,66
O	30,68		

Filixsäure ($C_{14}H_{16}O_5$) würde verlangen:

C	63,64
H	6,38

Spricht schon der höhere Schmelzpunkt und der fast um 1 Proz. geringere Kohlenstoffgehalt der Pannasäure gegen die Annnahme der Identität derselben mit Filixsäure, so sind, abgesehen von den bereits oben mitgeteilten Reaktionen, aufserdem noch folgende Punkte hervorzuheben, in welchen sich beide Körper wesentlich verschieden verhalten:

1. Pannasäure ist in starkem Alkohol leicht löslich, Filixsäure fast unlöslich.

2. Pannasäure sublimiert schon bei 80°, Filixsäure ist von früheren Autoren ohne wahrnehmbare Sublimation bei 100° getrocknet worden.
3. Aus Filixsäure wird bekanntlich schon beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre Isobuttersäure abgespalten, wovon ich mich auch selbst durch eigene Versuche überzeugt habe.

Analoge Versuche mit Pannasäure liefsen auch nach 10stündigem Erhitzen auf 170 bis 190° keine Entstehung von Isobuttersäure erkennen. Wohl aber trat der charakteristische Geruch dieser Säure in unverkennbarster Weise auf, wenn Pannasäure im geschlossenen Rohre mit verdünnter Salzsäure erhitzt wurde.

Auf weitere Versuche zur Aufklärung der Konstitution der neuen Substanz mufste vorläufig wegen Mangels an Material und der ziemlich beträchtlichen Kosten des Pannarhizoms verzichtet werden.

Immerhin aber dürfte durch vorstehende Daten die Annahme hinreichend gestützt sein, dafs Pannasäure mit Filixsäure zwar nicht identisch, aber der letzteren doch ziemlich nahestehend ist. Fafst man Filixsäure mit Grabowsky als Dibutyrilphloroglucin auf, so wäre nach den oben mitgeteilten Analysenwerten für die Pannasäure die Möglichkeit zunächst ins Auge zu fassen, dafs ein Monobutyrilmethylphloroglucin vorläge.

Über die Wirkung der Pannasäure werden demnächst im pharmakologischen Institute Untersuchungen angestellt werden.

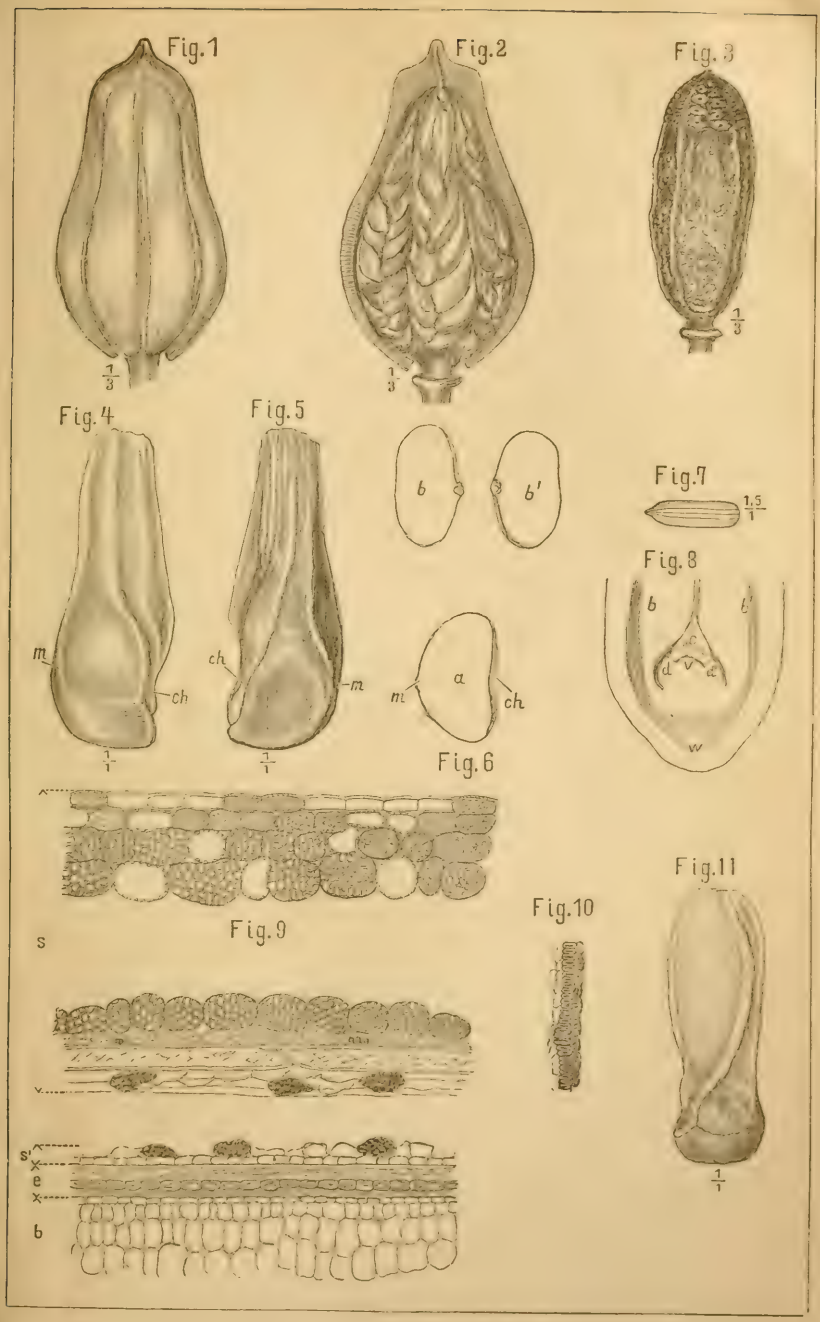
Beschreibung der Abbildungen.

Fig. 1. Parenchym von Rhizoma Pannae. Längsschnitt *i*. Intercellularräume mit amorphem, harzähnlichem Sekret erfüllt. Vergr. 250. (Zeifs.)

Fig. 2. Intercellularraum des Pannarhizoms (Längsschnitt) mit 3 inneren Drüsen; die eine am Stiele abgeschnitten. Vergr. 250. (Zeifs.)

Fig. 3. Parenchym des Pannarhizoms. Längsschnitt. In den Intercellularraum *i* ragen zwei, sich teilweise bedeckende, grofse, sehr kurz gestielte Drüsen hinein, deren eine durch eine Siebplatte mit der Zelle *z* kommuniziert; die andere Drüse hängt mit einer tiefer im Präparat gelegenen, in der Zeichnung nicht sichtbaren Zelle zusammen. Vergr. 500. (Zeifs.)

Fig. 4. Innere, braungelb gefärbte, kollabierte Drüse des Parenchyms von Rhizoma Pannae. Die Drüse ist mit einer mehrfachen Schicht feiner Nadelkrystalle umgeben. Vergr. 250. (Zeifs.)



Swietenia humilis Zucc.

Fig. 1

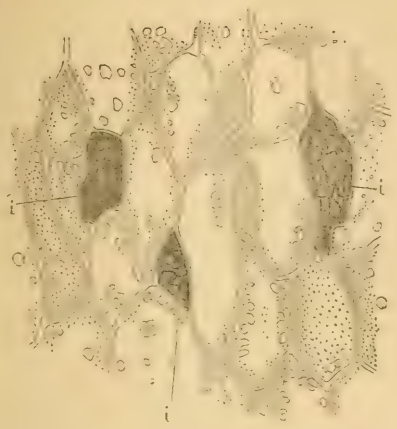


Fig. 2

Fig. 3

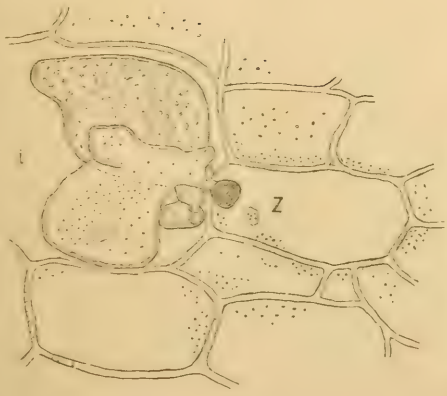
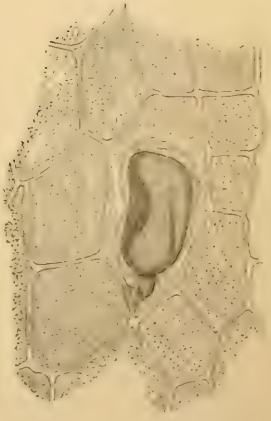


Fig. 4



Aspidium athamanticum, Kunze.

III. Über das Fett und ein ätherisches Öl der Sabadillsamen.

Von Ernst Opitz.

(Eingegangen den 9. V. 1891.)

Über die neben den Alkaloiden und der Veratrumsäure in den Sabadillsamen enthaltenen chemischen Bestandteile sind, wie es scheint, eingehendere Untersuchungen bisher nicht angestellt worden.

Den Anstofs dazu, zunächst die im Äther resp. Benzin löslichen, nichtbasischen Stoffe der Samen genauer zu studieren, gaben von Pelletier und Caventou[1] schon vor langer Zeit mitgeteilte Beobachtungen über eine eigentümliche Fettsäure, welche im Sabadillsamen enthalten sein soll. Die genannten Autoren nannten diese Säure Sabadillsäure und beschreiben sie als flüchtig, unter 20° krystallinisch, bei höherer Temperatur sublimierbar, von buttersäureartigem Geruche und sprachen die Vermutung aus, dafs sie der Buttersäure oder Isovaleriansäure an die Seite zu stellen sei.

Wright und Luff[2] halten die Angelikasäure (Methylkrotonsäure), die sich vom Cevadin unter Bildung von Cevin abspaltet, für identisch mit der Sabadillsäure; im übrigen findet man in der Litteratur keinerlei auf Charakterisierung dieser Säure gerichtete Forschungen erwähnt.

Pelletier und Caventou erhielten die Säure durch Verseifung des Fettes mit Kali, Zersetzen der Seife mit Weinsäure und Destillation. Das Destillat, mit Barytwasser neutralisiert, gab das nach Buttersäure riechende Barytsalz, und aus diesem wurde die Säure wieder mit Phosphorsäure frei gemacht und, unterhalb der Siedetemperatur des Wassers abdestilliert, in Nadeln erhalten.

Dem hiesigen pharmakologischen Institute stand durch die dankenswerte Liberalität der Firma Gehe & Co. in Dresden, welche das Sabadillfett bei der Veratrinbereitung als Nebenprodukt gewinnt, solches in jeder wünschbaren Quantität zur Verfügung; ich habe mich daher auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Boehm einer eingehenden Untersuchung dieses Fettes unterziehen können, deren Resultate in nachstehendem kurz zusammengefasst sind.

[1] Annales de Chim. et de Phys. 14, 69 (1819).

[2] Journ. of the chem. soc. 33, 338 (1879).

Das Fett wird durch Erschöpfen der gemahlenen Samen mit Petroleumbenzin und Abdestillieren des Extraktionsmittels im Vakuum erhalten. Es ist flüssig, von braungrüner, im durchfallenden Licht rotbrauner Farbe, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol und besitzt den nicht unangenehmen Geruch, welchen frische Sabadillsamen beim Pulvern entwickeln. Das spezifische Gewicht wurde auf 0,953 festgestellt.

Saure Reaktion war vermittelst Lakmuspapier nicht nachweisbar. Trotzdem wurde ein Teil des Fettes mit Wasserdämpfen destilliert; die zuerst übergehenden Tropfen reagierten zwar schwach sauer, die weiterhin übergehende Flüssigkeit zeigte aber diese Reaktion nicht mehr, so dafs auch das Gesamtdestillat Lackmus nicht merklich veränderte. Bei diesem Vorversuche machte ich jedoch die Wahrnehmung, dafs nach längerem Stehen sich in dem starkgetrübten Destillat die Trübung zu Tröpfchen verdichtete, und bald an der Oberfläche nicht unbeträchtliche Mengen einer Flüssigkeit sich abschieden, die durch ihren gewürzhaften Geruch und ihr sonstiges Verhalten (verdunstbare Fettflecken auf Papier u. s. w.) sich unverkennbar als ätherisches Öl charakterisierte.

Dieses ätherische Öl abzutrennen, hatte die Firma Schimmel & Co. in Leipzig die Güte. Die Ausbeute betrug aus 2,2 kg Fett 70 g ätherischen Öles. Die Resultate der Untersuchung desselben werden unten mitgeteilt werden. Der Firma Schimmel & Co. erlaube ich mir auch an dieser Stelle für ihr bereitwilliges Entgegenkommen den verbindlichsten Dank auszusprechen. — Das vom ätherischen Öle befreite Fett war nunmehr fast geruchlos und diente vorerst zu folgenden Versuchen:

1. Die Destillation mit Wasserdampf wurde nach Zusatz von Schwefelsäure wiederholt, um etwaige durch starke Säuren abspaltbare flüchtige Säuren zu erhalten, aber ohne irgendwelches Resultat; ich erhielt ein absolut neutrales Destillat;
2. hierauf wurde ein Teil des Fettes unter Vorlage mit Kalihydrat verseift und die Seifenlösung gleichfalls der Destillation mit Wasserdämpfen unterzogen. Es liefs sich im Destillat nicht die Spur eines flüchtigen Alkohols nachweisen, ebensowenig Trimethylamin.

Nach diesen negativen Resultaten konnte ich unbedenklich zur Verseifung des gesamten Fettes schreiten, und ich stellte aus 2 kg Fett

800 g Kali causticum fusum des Handels und 6 kg 40proz. Alkohols eine klare Seifenlösung dar, die sich auf Wasserzusatz und in viel Wasser gegossen, nicht wesentlich trübte. Der Alkohol wurde, soweit angängig, abdestilliert und dann auf dem Wasserbad völlig verjagt. Die nunmehr wässerige Seifenlösung wurde mit Weinsäure zersetzt und das Gemenge abermals der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Konnte ich schon bei der Zersetzung der Seife, entgegen den Angaben von Pelletier und Caventou, keinen Geruch nach Buttersäure bemerken, so war auch am Destillate weder dieser Geruch noch eine nennenswerte Acidität festzustellen; wenige Cubikcentimenter Barytwasser genügten, um das ganze Destillat alkalisch reagieren zu machen. Es war somit erwiesen, dafs in dem vom ätherischen Öle befreiten Fette der Sabadillsamen eine flüchtige Fettsäure nicht vorhanden ist. Dies wurde auch durch die Ermittelung der Hehner'schen und der Köttstorfer'schen Zahl bestätigt.

1. Die Hehner'sche Zahl eines Fettes ist die Zahl, welche angiebt, wie viel in Wasser unlösliche Fettsäuren 100 Teile Fett liefern können. Sie wurde nach der ursprünglichen Hehner'schen Methode[1] ermittelt.

10 g filtriertes und getrocknetes Fett wurden mit alkoholischer Ätzkalilauge verseift, die Seifenlösung zur Verjagung des Alkohols bis zur Sirupsdicke eingedampft, die restierende Masse wieder in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren auf genäfstem, vorher bei 100° getrocknetem und gewogenem Filter gesammelt, wurden so lange mit heifsem Wasser gewaschen, bis Lackmus nicht mehr gerötet ward. Bei 100° getrocknet, gaben sie eine Ausbeute von 9,042 g. Die Hehner'sche Zahl wäre demnach für Sabadillfett 90,42.

2. Die Köttstorfer'sche[2] Zahl giebt an, wie viel Milligramm Kalihydrat nötig sind, um 1 g Fett völlig zu verseifen. Sie wurde auf folgende Weise ermittelt:

2 g Fett wurden mit 40 g alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalte (3 Proz.) verseift, 15 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt und die Seifenlösung mit Zehntel-Normalsalzsäure titriert. Es wurden verbraucht 110,2 ccm.

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, p. 144.
[2] Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, p. 199.

40,0 der gleichen alkoholischen Kalilauge wurden nun ebenfalls mit Zehntel-Normalsalzsäure titriert und 175,5 ccm verbraucht. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches ergaben die gleichen Resultate. Aus der Differenz von 65,3 ccm berechnet sich die zur Verseifung von 1 g Fett erforderliche Kalihydratmenge auf 0,1829 g, 183 wäre sonach die Köttstorfer'sche Zahl für das vorliegende Fett.

3. Der Gehalt an freien Fettsäuren wurde nach Zulkowsky[1] ermittelt. 10 g Fett mit 80 g Ätherweingeist verdünnt und mit Zehntel-Normalkalilauge titriert, verbrauchten nur 0,5 ccm. Nennenswerte Mengen freier Säure waren demnach nicht vorhanden, denn auf 100 g Fett berechnet, entspricht dies einem Ätzkaliverbrauch von 0,028 g. Da sich im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, dafs ich es mit einem Gemisch von Fettsäureglyceriden und Cholesterinfett zu thun hatte, sonach die Hehner'sche Zahl durch die mitausgeschiedenen wasserunlöslichen Alkohole beeinflufst werden mufste, versuchte ich, die letzteren, so gut es ging, quantitativ zu bestimmen. Eine bekannte Menge Seifenlösung wurde bis zur Erschöpfung mit Äther ausgeschüttelt, aus der so von unverseifbaren Anteilen befreiten Lösung die Fettsäuren abgeschieden, nach der Hehner'schen Methode getrocknet und gewogen. Der Äther wurde in einer tarierten Schale verdunstet und der Rückstand bei 100° ebenfalls zum konstanten Gewicht gebracht. Ich erhielt so 13,42 g Fettsäuren und 0,64 g Verdunstungsrückstand (Cholesterin).

Der (Roh-) Cholesteringehalt verhält sich demnach zu den Fettsäuren wie 0,64 : 13,42, und die Hehner'sche Zahl 90,42 reduziert sich nach Abzug der entsprechenden Menge unverseifbarer Alkohole (4,12) auf 86,30. Aus der gefundenen Cholesterinmenge und dem zur Verseifung gebrauchten Ätzkali läfst sich nun der Glyceringehalt berechnen:

1 Molekül Glycerin wird bei der Verseifung durch 3 Moleküle KOH ersetzt, 1 Molekül Cholesterin durch 1 Molekül KOH.

372 Gewichtsteile Cholesterin ($C_{26}H_{44}O$) werden also ersetzt durch 56 Gewichtsteile KOH, 4,12 Cholesterin entsprechen demnach 0,62 KOH.

92 Gewichtsteile Glycerin werden durch 168 Gewichtsteile KOH verdrängt oder 1,0 KOH = 0,5469 Glycerin.

Die Köttstorfer'sche Zahl zeigt, dafs 18,29 g KOH nötig waren,

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1140 u. 1315.

um 100 g Fett zu verseifen, aufserdem war gefunden worden, dafs 0,028 g KOH die freien Säuren in 100 g Fett neutralisierten.

Für die an Glycerin gebundenen Fettsäuren bleiben demnach übrig 18,29 — (0,028 + 0,62) KOH = 17,642 g. Der Gehalt an Glycerin berechnet sich sonach auf 9,55 Proz., der des Cholesterins war 4,12 Proz., wasserunlösliche Fettsäuren 86,30 Proz.

Das sich ergebende geringe Minus dürfte sich dadurch erklären, dafs die Cholesterinbestimmung keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit hat, der Cholesteringehalt vielmehr um ein Geringes höher zu taxieren ist. Wohl aber dürfte obige Rechnung klar legen, dafs nennenswerte Mengen flüchtiger Fettsäuren in dem Fette nicht vorhanden sind, dafs die von Pelletier und Caventou gefundene flüchtige Säure vielmehr, wenn sie überhaupt vorhanden war, in dem am Schlusse zu besprechenden ätherischen Öle zu suchen sei.

Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte und mit Wasser sorgfältig gewaschene Gemenge der Öl- und Fettsäuren wurde an Blei gebunden und das Pflaster, nachdem es getrocknet, mit Äther ausgezogen. Dabei gingen reichliche Mengen des Bleisalzes einer Ölsäure in Lösung und das oder die Salze der Fettsäurereihe blieben, von überschüssiger Bleiglätte leicht gelb gefärbt, zurück. Während des Stehens hatten sich aus der tiefbraungefärbten Lösung reichliche Mengen weifser Krystalle abgesetzt, in welchen ich einen Alkohol vermuten mufste. Zur Isolierung desselben wurde der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand unter Wasser mit Salzsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, abermals mit Ätznatron verseift und die wässerige Seifenlösung nun mit Äther ausgeschüttelt, aus welchem der fragliche Alkohol (a) erhalten wurde.

Die mit Äther ausgeschüttelte Ölseife wurde von neuem mit Salzsäure zersetzt, wobei sich eine rotbraune, ölige, auf der wässerigen Schicht schwimmende Flüssigkeit vom Geruche und äufseren Habitus der Ölsäure (b) abschied.

Das in Äther unlöslich gebliebene Bleisalz lieferte, mit Schwefelsäure unter Wasser unter Erwärmung zersetzt, nach dem Erkalten einen leicht braun gefärbten Kuchen: die Fettsäuren (c). Das wässerige Filtrat der zuerst erhaltenen, mit Weinsäure zerlegten Seife wurde mit Kali sorgfältig neutralisiert und abgedampft, der salzige Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die vereinigten Flüssigkeiten verdunstet, der verbleibende Rückstand abermals mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese Lösung wiederum abgedampft. Es verblieb eine

rotbraune Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und salzig-süfsem Geschmack, in der ich einen wasserlöslichen Alkohol (d) vermuten mufste.

a) Der ätherlösliche Alkohol.

Die bei den Vorversuchen durch Ausschütteln der wässerigen Ölsäureseifenlösung erhaltenen Alkohole wurden bei der Verarbeitung gröfserer Mengen direkt nach der ersten Verseifung des Fettes mit Äther ausgeschüttelt. Sie stellten nach dem Abdestillieren des Äthers eine orangefarbige, gallertartige Masse dar, von angenehmem, an Honig erinnerndem Geruch und zeigten Neigung zum Krystallisieren. Nach der Auflösung in heifsem Alkohol fielen beim Erkalten reichliche Mengen seidenglänzender Krystalle aus, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, sich schliefslich als zarte, sechsseitige Tafeln erwiesen. Schon aus der Krystallform und dem ganzen äufseren Habitus der Substanz liefs sich vermuten, dafs ich es mit Cholesterin zu thun hatte. Die Untersuchung bestätigte diese Annahme vollkommen.

Zunächst wurden die Schulze'schen Cholesterinreaktionen[1] ausgeführt.

1. Einige Krystalle mit starker Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig abgedampft, ergaben einen gelben Fleck, der beim Übergiefsen mit Ammoniak orangerot wurde.

2. Eine andere Probe mit einem Gemisch von drei Volumen konzentrierter Salzsäure und einem Volumen Eisenchloridlösung zusammengerieben, wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die ungelöst gebliebenen Partikelchen nahmen eine violettrote, später bläuliche Färbung an.

3. Mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zerrieben, löste sich die Substanz auf Zusatz von Chloroform mit blutroter Farbe auf, welche nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure erst violett, dann blau wurde und endlich verschwand.

4. Die Lösung in Essigsäureanhydrid und Chloroform färbte sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst rosa, dann violett, dann schmutzig blau, zuletzt tiefsmaragdgrün. (Cholesterinreaktion von Liebermann.)

Den Schmelzpunkt dieses Cholesterins oder Phytosterins konnte ich auf 148° feststellen.

[1] Journ. f. prakt. Chem. 115, 164.

Die Verbrennung ergab:

I. 0,1858 g lieferten 0,5713 CO_2 und 0,2005 H_2O,
II. 0,3282 g „ 1,004 CO_2 „ 0,3474 H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{44}O$:		Gefunden: I.	II.
C	83,87	83,85	83,42 Proz.
H	11,82	11,98	11,79 „

Die orangefarbene Mutterlauge, aus der sich keine Krystalle mehr abschieden, gab beim Eintrocknen eine harzige, zähe Masse von angenehmem Honiggeruch, aus welcher auf keine Weise mehr krystallinische Körper zu erhalten waren.

Auffällig ist die überaus grofse Menge (4,12 Proz.) Cholesterin, welche im Sabadillfett sich findet; es wäre dieses bei seiner derzeitigen relativen Wertlosigkeit daher wohl ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Cholesterindarstellung.

b) Die Ölsäure.

Das ätherlösliche Bleisalz der fraglichen Ölsäure wurde zunächst unter Wasser mit Schwefelsäure zersetzt; die Ölsäure schied sich hierbei als braunrotes Öl an der Oberfläche ab und konnte im Scheidetrichter nach mehrmaligem Waschen mit destilliertem Wasser isoliert werden. Mit salpetriger Säure erstarrte sie zu Elaïdinsäure, die sich aus Alkohol umkrystallisieren liefs. Zur Bestimmung der Säure wurde durch Umsetzen des Natronsalzes mit Chlorbaryum das Barytsalz dargestellt. Das rohe Barytsalz bildete eine pflasterartige, hellbraune, nach dem Trocknen krümelige Masse, die sich aber aus siedendem Alkohol relativ gut umkrytallisieren liefs. Schon nach viermaligem Umkrystallisieren hatte ich ein schneeweifses, amorphes Pulver erhalten. Bei 100° getrocknet, nahm es beständig an Gewicht zu; ich mufste mich daher darauf beschränken, es im Exsiccator zu konstantem Gewicht zu bringen.

I. 0,4046 g lieferten 0,1349 $BaSO_4$ = 0,0793 Ba,
II. 0,3166 g „ 0,1058 $BaSO_4$ = 0,0622 Ba.

Berechnet für $Ba(C_{18}H_{33}O_2)_2$:		Gefunden: I.	II.
Ba	19,59	19,60	19,64 Proz.

Es dürfte hiernach angenommen werden, dafs in dem untersuchten Präparate gewöhnliche Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) vorlag.

c) Die Fettsäuren.

Die von dem ätherlöslichen, ölsauren Blei getrennten fettsauren Bleisalze stellten ein von überschüssigem Bleioxyd leicht gelb gefärbtes Pulver dar. Dasselbe wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freigewordenen Fettsäuren mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein hellbraun gefärbter Kuchen zurück, der an der Oberfläche krystallinische Struktur zeigte.

Zur Trennung derselben wurde das Verfahren von W. Heintz[1], die fraktionierte Fällung, gewählt, welches darauf beruht, dafs die höheren Fettsäuren aus alkoholischer Lösung auf portionenweisen Zusatz von alkoholischer Magnesiumacetatlösung zuerst ausfallen.

Der Kuchen der rohen Säure wurde in Alkohol gelöst und die Fällung für das erste in vier Fraktionen ausgeführt. Die einzelnen Fraktionen wurden mit Salzsäure zerlegt und mit Äther abgetrennt. Es zeigte sich, dafs ich es offenbar nur mit einer Säure zu thun hatte, denn die Fraktionen hatten sehr nahe bei einander liegende Schmelzpunkte.

I. Fraktion schmilzt bei 55°
II. „ „ „ 55°
III. „ „ „ 55°
IV. „ „ „ 53°

Der letzte Rest Säure, der wegen zu grofser Verdünnung der Lösung durch Zusatz von Magnesiumacetat nicht mehr fällbar war, wurde durch Eindampfen erhalten und zeigte nach dem Isolieren 50° Schmelzpunkt. Dieser Teil, mit der vierten Fraktion vereinigt, wurde nochmals fraktioniert gefällt und zeigte nun die Schmelzpunkte:

I. 56°
II. 56°
III. 56°

Jede einzelne Fraktion wurde nunmehr umkrystallisiert, bis die Mutterlaugen farblos geworden; sie zeigten endlich den gemeinschaftlichen Schmelzpunkt 62°.

Hierdurch war es schon zu einer hohen Wahrscheinlichkeit gediehen, dafs Palmitinsäure vorlag, da aber Pelletier und Caventou die Fett- bezw. Ölsäure schlechtweg als Oleïn und Stearin bezeichnen, glaubte ich, die Säure noch näher bestimmen zu müssen.

---

[1] W. Heintz, Annalen d. Chem. u. Pharm. 80, 299; 92, 291; 84, 299; 88, 298.

Ich stellte zunächst das Barytsalz und das Silbersalz derselben dar. Eine aus alkoholischem Ätznatron und überschüssiger Fettsäure hergestellte Seife wurde nach reichlichem Wasserzusatz teils durch Chlorbaryum, teils durch Silbernitrat umgesetzt, die gut mit Wasser gewaschenen Niederschläge lufttrocken gemacht und zur Entfernung der überschüssigen Fettsäure so lange mit Äther gewaschen, bis ein Tropfen Filtrat auf einem Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterliefs. Beide Salze waren rein weifse Pulver und wurden zunächst auf etwaigen Krystallwassergehalt geprüft. Nachdem sie im Exsiccator zu konstantem Gewichte getrocknet, wurden kleine gewogene Mengen auf 100°, 120° bis 150° erhitzt, ohne dafs sich eine Gewichtsabnahme dabei herausgestellt hätte, wohl aber hatten sie ihre Farben verändert, das Barytsalz hatte einen gelblichen Schein bekommen, das Silbersalz eine leichte Bräunung erfahren. Zu den Tiegelbestimmungen wurde deshalb nur das im Exsiccator getrocknete weifse Salz verwandt.

Barytbestimmung:

I. 0,545 g lieferten 0,1955 $BaSO_4$ = 0,1149 Ba,
II. 0,3817 g „ 0,1357 $BaSO_4$ = 0,0797 Ba,
III. 0,4735 g „ 0,1690 $BaSO_4$ = 0,0994 Ba.

Berechnet für $Ba(C_{16}H_{31}O_2)_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	Im Mittel:
Ba	21,17	21,09	20,88	20,97	20,91 Proz.

Silberbestimmung:

I. 0,3715 g lieferten 0,1085 Ag,
II. 0,4625 g „ 0,1355 Ag,
III. 1,060 g „ 0,3111 Ag.

Berechnet für $AgC_{16}H_{31}O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	Im Mittel:
Ag	29,75	29,21	29,29	29,35	29,28 Proz.

Elementaranalyse:

I. 0,3004 g lieferten 0,3423 H_2O und 0,8230 CO_2,
II. 0,3602 g „ 0,4055 H_2O „ 0,9885 CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:		Gefunden: I.	II.	Im Mittel:
C	75,00	74,72	74,83	74,78 Proz.
H	12,50	12,95	12,51	12,73 „

Die vorstehenden analytischen Daten bestätigen demnach die Annahme, dafs in der gewonnenen Fettsäure Palmitinsäure vorlag.

d) Der wasserlösliche Alkohol.

Die aus der neutralisierten wässerigen Flüssigkeit, welche nach Abscheidung der Fett- bezw. Ölsäure aus der Seifenlösung resultierte, durch Abdampfen und wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Alkohol erhaltene braune, dickflüssige Masse mufste ich als Glycerin ansehen, da andere wasserlösliche Alkohole in Fetten kaum wahrscheinlich sind. Diese Vermutung konnte ich durch folgende Versuche bestätigen:

Ein Tropfen der fraglichen Flüssigkeit an einer Boraxperle in der Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, färbte die Flamme grün durch freiwerdende Borsäure.

Mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, entwickelte sie den charakteristischen Geruch nach Akroleïn.

Rein dargestellt wurde das Glycerin durch Eindampfen mit Kalkhydrat zur Trockne und Ausziehen des pulverförmigen Rückstandes mit absolutem Alkohol. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Manipulation gelang es mir, allerdings mit aufserordentlichem Materialverlust, eine leicht gelb gefärbte, beinahe gallertartige Masse zu erhalten, welche, auf dem Platinblech verbrannt, keinen Rückstand mehr hinterliefs. Nach dem Entfärben mit Tierkohle in alkoholischer Lösung wurde sie wiederum eingetrocknet und stellte nun ein dickflüssiges, weifses Liquidum dar, das aus der Luft begierig Wasser anzog und sich durch seinen Geschmack als Glycerin kennzeichnete.

Von einer Elementaranalyse wurde Abstand genommen, da die Akroleïnreaktion keinen Zweifel über den chemischen Charakter dieses Alkohols übrig liefs.

Um schliefslich noch das quantitative Verhältnis der Ölsäure zu der Fettsäure zu ermitteln, wurden 10 g filtriertes und getrocknetes Öl an Bleioxyd gebunden und das ätherlösliche Bleioleat dem Gewichte nach bestimmt. Der bei 100° getrocknete Rückstand der ätherischen Lösung betrug 7,23 g. Hiervon sind 0,412 g für das mit in Lösung gegangene Cholesterin abzurechnen, das ölsaure Blei wog demnach 6,818 g, beiläufig 5,0 Ölsäure entsprechend. Die quantitative Zusammensetzung des Sabadillfettes entspricht daher annähernd den folgenden Werten:

Ölsäure	50,00 Proz.
Palmitinsäure . .	36,30 „
Cholesterin . . .	4,12 „
Glycerin	9,55 „

Das ätherische Öl.

Zur Untersuchung des ätherischen Öles reichten die 70 g, die aus einer Quantität von 2,2 kg Fett durch die Firma Schimmel & Co. hergestellt worden waren, natürlich nicht aus. Das Haus Gehe & Co. hatte deshalb die Güte, seine Gesamtvorräte an Sabadillfett der Destillation zu unterwerfen, und kam ich so in den Besitz von 620 g ätherischen Öles von ganz dem gleichen Aussehen, wie das von Schimmel & Co. dargestellte. Um dem Verdacht zu begegnen, dafs ich es hier gar nicht mit einem ätherischen Öle, sondern etwa mit einem Polymerisationsprodukte des als Extraktionsmittel benutzten Petroleumäthers zu thun hätte, destillierte die Firma Gehe & Co. eine kleine Quantität Öl direkt aus Samen und stellte dieses zur Verfügung (8 g). Da diese geringe Ausbeute mich zu der Überzeugung brachte, dafs die direkte Destillation aus dem Samen in diesem Falle nicht rationell sei, wurden, um kontrollieren zu können, ob nicht etwa durch die Fabrikation der eine oder andere Bestandteil in das Öl hineingekommen, in der Fabrik von Gehe & Co. ca. 50 kg Sabadillsamen mit unter 70° siedendem Petroleumäther entfettet, das Extraktionsmittel im Vakuum abdestilliert und von dem Rückstande die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf bei drei Atmosphären Druck abdestilliert. Die Ausbeute betrug 7,2 kg Fett und 70 g ätherischen Öles.

Die einzelnen Öle verschiedenen Ursprungs verhielten sich folgendermafsen:

No. 1. Ätherisches Öl aus Fett destilliert von Schimmel & Co. Spez. Gewicht 0,917. Reaktion neutral.

No. 2. Ätherisches Öl aus Samen destilliert von Gehe & Co. Spez. Gewicht 0,902. Reaktion neutral.

No. 3. Ätherisches Öl aus Fett destilliert von Gehe & Co., zeigt ebenfalls neutrale Reaktion. Spez. Gewicht 0,928:

No. 4. Ätherisches Öl aus Fett (durch bis 70° siedenden Petroleumäther erhalten) von Gehe & Co. destilliert. Spez. Gewicht 0,908.

Zunächst wurde das Öl No. 1 untersucht. Mit Chlorcalcium vorher getrocknet, wurden 15 g der fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Fraktion: bis 180° wenige Tropfen von neutraler Reaktion, thymianartig riechend;
2. Fraktion: bis 190° ebenfalls wenige Tropfen von neutraler Reaktion, von Geruch ähnlich dem Römisch-Kamillenöl;
3. Fraktion: bis 220°. Hauptmenge. 6 g, unangenehm riechend, schwach sauer reagierend;

4. Fraktion: bis 250°, 4 g, sauer reagierend, von ekelhaftem, an verbrannten Kautschuk erinnerndem Geruch.

Der Rest betrug ca. 5 g. Von einer weiteren Destillation mufste aber abgesehen werden, da das Auftreten brenzliger Gerüche anzeigte, dafs weitere Anteile ohne Zersetzung nicht mehr destillierbar waren, bezw. dafs Zersetzung schon eingetreten war.

Die einzelnen Fraktionen wurden nun mit alkoholischer Kalilauge erwärmt.

1. Fraktion nahm einen an Limonen erinnernden Geruch an und zeigte sich beim Eingiefsen in Wasser nicht verseift;
2. Fraktion nahm ebenfalls limonenartigen Geruch an und war nicht verseift;
3. und 4. Fraktion nahmen einen ausgesprochenen Terpentingeruch an und waren teilweise verseift.

Der Rest im Fraktionskölbchen lieferte eine wasserlösliche, teerartig riechende Seife.

Aus diesen Resultaten ging hervor, dafs ich es mit einem Gemisch von verseifbaren mit unverseifbaren Körpern zu thun hatte; es bestand daher meine nächste Aufgabe nunmehr darin, dies Gemisch zu trennen. Ich wählte die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Der Rest des Öles No. 1 (etwa 50 g) wurde mit 20 g Kaliumhydroxyd und 200 g 80proz. Alkohol 48 Stunden mit Rückflufskühler im Wasserbade erwärmt. Die alkoholische Seifenlösung war klar und wurde durch Abdestillieren vom gröfsten Teile des Alkohols befreit, hierauf mit viel Wasser verdünnt und die sich ausscheidenden nicht verseifbaren Anteile in der Hauptsache im Scheidetrichter getrennt und der Rest mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers bei gelinder Wärme resultierten die unverseifbaren, aromatisch riechenden Anteile (ca. 40 Proz. vom Ganzen) als rote Flüssigkeit vom äufseren Charakter eines Terpens. Die wässerige Seifenlösung zeigte nach dem Verjagen des Äthers keinen deutlichen Geruch mehr.

Die 20 g betragenden unverseifbaren Anteile, die ich als Kohlenwasserstoffe ansehen mufste, wurden von neuem der fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar mit folgendem Erfolge:

1. Fraktion: bis 190° wenige Tropfen von angenehm aromatischem, aber undefinierbarem Geruche;
2. Fraktion: bis 210° einige Gramm einer wie Terpentinöl riechenden Flüssigkeit;

3. Fraktion: 210 bis 240°. Der Hauptanteil ging als leicht grün gefärbte Flüssigkeit über;
4. Der Rest roch teerartig und betrug ca. 2 g.

Eine Probe der von den unverseifbaren Anteilen befreiten Seifenlösung gab mit essigsaurem Blei einen pflasterartigen zusammenballenden, Niederschlag. Hieraus mufste ich schliefsen, dafs der Ester einer höheren Fettsäure vorlag. Die Isolierung derselben gelang einfach durch Zersetzung der Seifenlösung mit Schwefelsäure. Die von der abgeschiedenen Säure abfiltrierte saure Flüssigkeit, der Destillation unterworfen, gab ein stark saures Destillat von deutlichem Geruche nach Isobuttersäure. Mit Barythydrat neutralisiert, lieferte dies Destillat eine kleine Menge Barytsalz der flüchtigen Säuren (A), das zur näheren Untersuchung bei Seite gestellt wurde.

Die auf dem Filter gesammelten, in Wasser unlöslichen Fettsäuren wurden wiederum mit Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag getrocknet. Zu meiner Verwunderung mufste ich bemerken, dafs auch von dieser Bleiseife ein Teil mit rotbrauner Farbe in Äther löslich war, während ein anderer, allerdings gröfserer Teil, als rein weifses Pulver zurückblieb. Beide Teile wurden mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das ätherlösliche Bleisalz gab wenige Tropfen einer zähflüssigen Masse, roher Ölsäure nicht unähnlich, die sich vor der Hand der geringen Quantität wegen der eingehenderen Untersuchung entzog. Das ätherunlösliche Bleisalz lieferte auf dieselbe Weise eine Fettsäure, die bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in langen spiefsigen Nadeln vom Schmelzpunkte 51° krystallisiert. — Das Öl No. 2, welches direkt aus Samen destilliert war, wurde in ganz analoger Weise behandelt und lieferte, ebenso wie Öl No. 3, mit dem soeben beschriebenen übereinstimmende Resultate.

Das Öl No. 3 hatte aus naheliegenden Gründen ganz den äufseren Habitus des Öles No. 1.

Zunächst wurde nun die fraktionierte Destillation nochmals in etwas gröfserem Mafsstabe vorgenommen, um die einzelnen Fraktionen auf ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien genauer untersuchen zu können.

Dabei ergab sich folgendes:

1. Alle Fraktionen lösen Jod ohne bemerkenswerte Reaktion.
2. Alle Fraktionen lösen Pikrinsäure und geben damit auch beim Erwärmen keine Reaktion.

3. Alle Fraktionen geben mit konzentrierter Schwefelsäure rotbraune Färbung.
4. Rauchende Salpetersäure wirkt auf alle Fraktionen lebhaft ein und bewirkt erst rote, dann orange Färbung.
5. Schwefelsäure, Chloroform und Essigsäureanhydrid geben lebhafte Farbenreaktionen und zwar:
   1. Fraktion: orange.
   2. „ erst violett, dann rotbraun.
   3. „ erst grün, dann violett.
   4. „ erst grün, dann violett, dann schmutzig kirschrot.
6. Chromsäure wird von allen Fraktionen gelöst unter Entwicklung von saurem Geruch, offenbar vom Vorhandensein von Aldehyden der Fettsäurereihen herrührend, denn
7. alle Fraktionen reduzieren ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von Natronlauge zu einem blanken Silberspiegel.

Hiermit waren die Vorversuche abgeschlossen. Sie hatten ergeben, dafs das ätherische Öl aus unverseifbaren, aromatischen Anteilen, den Estern zweier Säuren und Aldehyden, bestand, und über den einzuschlagenden Gang der Untersuchung konnte kein Zweifel mehr sein.

Nunmehr wurde die Hauptmenge des Öles No. 3, ca. 500 g, zur Untersuchung herangezogen. Die Aldehyde (B) wurden mit Kaliumbisulfit nach Bertagnini[1] abgeschieden. Das durch Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther wiedergewonnene aldehydfreie Öl wurde mit alkoholischer Kalilauge durch zweitägiges Kochen mit Rückflufskühler im Wasserbad verseift, der Alkohol bei thunlichst niedriger Temperatur abdestilliert, die unverseifbaren Anteile (C) mit Äther ausgeschüttelt, die zurückbleibende Seifenlösung mit Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen. Es ergab sich hierbei, dafs nach Abscheidung der Aldehyde eine nennenswerte Acidität im erkalteten Destillat nicht nachweisbar war, dafs demnach die vorhin gefundenen Säuren (A) erst durch die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge aus den Aldehyden entstanden waren, wohl aber liefs eine Trübung, die beim Erkalten sich abschied und als Flocken obenauf schwamm, darauf schliefsen, dafs mit den heifsen Wasserdämpfen Spuren einer in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Säure übergegangen seien. Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser, diesmal

[1] Liebig's Annalen 85, 179.

durch Kochen mit Bleioxyd und wenig Wasser, an Blei gebunden und die so entstandene Seife nach sorgfältigem Trocknen mit Äther aufgenommen. Der in Äther lösliche Anteil stellte nach dem Abdestillieren des Äthers eine leicht schmelzbare, braune Masse dar, ganz von dem Aussehen des Bleioleats. Als ich aber das Salz durch Schwefelsäure unter viel Wasser zersetzte, schieden sich aus dem heifsen Wasser lange, weifse Nadeln einer in Wasser schwer löslichen Säure ab (D); auch die obenauf schwimmende zähe Masse zeigte Neigung zum Krystallisieren. Das in Äther unlösliche Bleisalz gab beim Zersetzen mit Schwefelsäure unter Wasser einen Fettsäurekuchen, der aus Alkohol umkrystallisiert, wiederum, wie bei den Ölen No. 1 und 2, Krystalle vom Schmelzpunkte 51° (E) lieferte.

Das Öl No. 4 benutzte ich zum Nachweis der Alkohole (F).

A.

Das Barytsalz der flüchtigen Säure aus dem aldehydhaltigen Öl No. 1 krystallisierte in farblosen Prismen, war leicht löslich in Wasser, entwickelte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen intensiven Geruch nach Isobuttersäure und gab reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Der geringen verfügbaren Menge wegen mufste ich mich darauf beschränken, einige Baryumbestimmungen im Tiegel vorzunehmen.

I. 0,6208 g gaben 0,5380 $BaSO_4$ = 0,3163 Ba = 50,95 Proz. Ba
II. 0,5379 g „ 0,4654 $BaSO_4$ = 0,2736 Ba = 50,87 „ Ba
III. 0,4565 g „ 0,3975 $BaSO_4$ = 0,2337 Ba = 51,17 „ Ba
Gefunden im Mittel: 50,99 Proz. Ba.

Diese Ergebnisse lassen keinen Schlufs auf den Charakter der vorliegenden Säure zu. Essigsäure verlangt 53,72 Proz. Ba, Propionsäure 48,41 Proz. Ba. Mangel an weiterem Material verhinderte mich, in dieser Richtung qualitative Reaktionen anzustellen.

B.

Die Aldehyde entfernte ich in der von Bertagnini[1] angegebenen Weise, indem ich das Öl mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbisulfit von 28° Baumé längere Zeit schüttelte und das Gemisch in der Kälte sich selbst überliefs. Eine reichliche Abscheidung eines Doppelsalzes hatte stattgefunden; das unverändert gebliebene Öl konnte durch Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther wiedergewonnen

[1] Liebig's Annalen 85, 179.

werden, während eine krystallinische Masse auf dem Filter zurückblieb. Das wiedergewonnene Öl gab jetzt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel mehr, die Abtrennung der Aldehyde war also eine vollständige gewesen. Ein Teil dieses Additionsproduktes wurde aus heifsem 60proz. Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Es bildete seidenglänzende Schuppen, die in heifsem und kaltem Wasser überaus leicht löslich waren und hinterliefs aus wässeriger Lösung bei langsamem Verdunsten zarte, ährenförmig geordnete Nadeln.

Bei der Verbrennung der getrockneten Substanz im Bajonettrohr mit chromsaurem Blei gaben:

I. 0,6345 g Substanz = 0,0175 H_2O und 0,0244 CO_2 = 3,07 Proz. H und 10,49 Proz. C.

II. 0,5275 g Substanz = 0,0145 H_2O und 0,0208 CO_2 = 3,06 Proz. H und 10,65 Proz. C.

Der Schwefelgehalt des Salzes wurde nach Oxydation desselben mit rauchender Salpetersäure gewichtsanalytisch bestimmt.

I. 0,4310 g Substanz gaben 0,6788 $BaSO_4$ = 0,0932 S = 21,60 Proz. S.

II. 0,3603 g „ „ 0,5523 $BaSO_4$ = 0,0764 S = 21,08 „ S.

Diese beiden letzten Werte lassen sich auf $HKSO_3$ berechnen und geben im Mittel 79,13 Proz. zweifach schwefligsaures Kali, somit zwischen Formaldehyd und Acetaldehyd schwankend, welche verlangen:

CH_3CHO	14,63 Proz. C	HCHO	8,05 Proz. C
	3,05 „ H		1,36 „ H
	19,50 „ S		21,40 „ S
oder	73,02 „ $HKSO_3$	oder	80,05 „ $HKSO_3$

Da ich auf diesem Wege zu keinem präzisen Resultate gelangte, beschlofs ich, den Aldehyd aus einer anderen Portion des Doppelsalzes durch Zerlegen mit Na_2CO_3 und Destillation wieder zu isolieren. Hierbei wurde eine aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, aus der sich indessen der gesuchte Körper nicht isolieren liefs. Es blieb mir daher nichts anderes übrig als den Aldehyd zu oxydieren und zu versuchen die entstehende Säure zu bestimmen. Das Destillat wurde zu diesem Behufe mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und so lange Kaliumpermanganat zugesetzt, als letzteres entfärbt wurde. Hierauf wurde das Oxydationsgemisch mit Schwefelsäure angesäuert, die flüchtige Säure mit Wasserdämpfen abdestilliert und das Destillat mit Barytwasser sorgfältig neutralisiert. Das Barytsalz zeigte unter dem Mikroskop zwei verschiedene Krystallformen: vorwiegend lange Prismen, durchsetzt mit dicken, sechsseitigen Tafeln.

Die Tiegelanalyse dieses Salzes gab nachstehende Resultate:

I. 0,3452 g Substanz = 0,3160 $BaSO_4$ = 0,1857 Ba = 53,76 Proz. Ba
II. 0,2527 g „ = 0,2306 „ = 0,1355 „ = 53,62 „ „
III. 0,5240 g „ = 0,4767 „ = 0,2802 „ = 53,47 „ „

Gefunden im Mittel: 53,62 Proz. Ba.

Diese Ergebnisse machten es zunächst wahrscheinlich, dafs essigsaurer Baryt, welcher 53,72 Proz. Ba enthält, vorlag, indessen sprach das sonstige Verhalten des Baryumsalzes vielmehr zu Gunsten der Annahme, dafs dasselbe ein Gemisch von wahrscheinlich drei Baryumverbindungen war. Der auf Zusatz von Schwefelsäure auftretende Geruch verriet unverkennbar die Anwesenheit von Isobuttersäure; Schwärzung von Silbernitratlösung und Abscheidung von metallischem Quecksilber aus Merkuronitrat zeigte Ameisensäure an; durch die bekannte Ferrichloridreaktion konnte endlich auch noch Essigsäure rekognosciert werden.

Ich glaube daher zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs hier ein Gemisch der Aldehyde der niederen Fettsäuren vom Formaldehyd bis zum Butylaldehyd vorlag, umsomehr als nach den Erfahrungen der chemischen Grofsindustrie die niederen Fettsäuren sowohl als deren Aldehyde häufige Begleiter der ätherischen Öle sind und in den Destillationswässern derselben öfter nachweisbar sind.

C.

In den aus der wässerigen Seifenlösung durch Äther ausgeschüttelten unverseifbaren Anteilen glaubte ich ein Terpen und eventuell die aromatischen Alkohole der Ester, deren Verseifung die reichlichen Säuremengen geliefert hatten, suchen zu müssen, jedoch schon der negative Erfolg, den ich bei dem Versuche, metallisches Natrium darauf einwirken zu lassen, zu verzeichnen hatte, belehrte mich, dafs Alkohole der aromatischen Reihe nicht vorhanden waren. Nachdem der Äther völlig verjagt und der Rückstand mit Chlorcalcium entwässert war, wurde daher zur fraktionierten Destillation geschritten.

Bis 190° und bis 220° gingen je nur wenige Tropfen, zwischen 220 bis 250° der Hauptanteil über, und zwar als fast farblose, leicht grünliche Flüssigkeit von 0,907 spez. Gewicht und terpentinartigem Geruch. Zwischen 250 bis 300° destillierte noch ein geringes Quantum stärker grün gefärbtes Öl von unangenehmem, teerartigem Geruche; ein kleiner Teil blieb als brenzlicher Rückstand im Kolben.

Für eine eingehende Untersuchung konnte nur der zwischen 220 bis 250° siedende Hauptanteil in Betracht kommen, von dem mir etwa 100 g zur Verfügung standen. Leider aber versagten alle Versuche, den Körper durch chemische Agentien mit Sicherheit zu charakterisieren.

1. Brom wirkt nur wenig auf ätherweingeistige Lösung dieser Fraktion ein; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine übelriechende, schmierige Masse zurück, die durch nichts zum Krystallisieren zu bringen war.

2. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkte nur Braunfärbung, dagegen kein Erstarren oder Kamphenbildung.

3. Mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol bildete sich, selbst nach tagelangem Stehen, kein Terpinhydrat.

4. Einleiten von Chlorwasserstoff war ohne irgendwelche Einwirkung. Pinen und Kamphen, die sich mit einem Molekül Halogenwasserstoff verbinden, waren sonach nicht vorhanden, was übrigens schon wegen des hohen Siedepunktes unwahrscheinlich war. Ebenso war damit das Vorhandensein von Dipenten, Sylvestren und Terpinolen, die 2 Moleküle Halogenwasserstoff addieren, ausgeschlossen.

5. Die Probe auf Phellandren nach O. Wallach verlief auch erfolglos. 2 g Öl wurden zu diesem Behuf mit 2 g salpetrigsaurem Kali und 6 g Petroleumäther in einem Reagenzglas zusammengeschüttelt, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und einen Augenblick über dem Wasserbade erwärmt. Die freiwerdende salpetrige Säure erzeugte wohl eine prachtvolle Grünfärbung des Ganzen, aber weder sogleich, noch nach längerem Stehen zeigte sich irgendwelche Krystallisation.

6. Mit Essigsäureanhydrid, Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure treten folgende Farbenerscheinungen auf: gelb — rot — violett — orange — zuletzt mifsfarbig.

7. Rauchende Salpetersäure wirkte unter starker Reaktion auf das Öl ein und hinterliefs nach dem Erkalten ein braunes Harz, das sich durch Kneten mit Wasser von der überschüssigen Säure reinigen liefs. Dieser harzartige Körper war mit wässeriger Kalilauge verseifbar, durch Säure wieder als dunkelbraune Masse abzuscheiden und hatte einen starken, moschusartigen Geruch. Durch irgendein Lösungsmittel ihn umzukrystallisieren bezw. ihn durch Kohle zu entfärben, gelang nicht.

8. Die Annahme, dafs etwa das Zersetzungsprodukt der Veratrumsäure, Veratrol, vorläge, war ausgeschlossen, da dieses bei + 15° noch fest ist und ein bedeutend höheres spez. Gewicht hat (1,086).

9. Hochsiedende Anteile des als Extraktionsmittel benutzten Petroleumäthers waren deshalb nicht zu vermuten, weil die zwischen 200 bis 300° siedenden Kohlenwasserstoffe des Petroleums ein spez. Gewicht von 0,79 bis 0,81 haben.

10. Polarisation ergab Linksdrehung: $[\alpha]j = -9{,}10$.

Somit kann ich nur konstatieren, dafs der unverseifbare Anteil des ätherischen Sabadillöles zu den eigentlichen Terpenen nicht gehört, sein Geruch, sein hoher Siedepunkt und sein physikalischer Charakter aber stützen die Vermutung, dafs er zu den hochsiedenden Polyterpenen gehört, über deren Konstitution noch wenig bekannt ist.

D.

Die in Wasser lösliche krystallinische Säure erhielt ich durch Umkrystallisieren der braunen Masse aus viel siedendem Wasser und Entfärben mit Tierkohle als makroskopische, lange Nadeln. Sie ist aufserordentlich schwer in kaltem und in ca. 120 Teilen heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen in nachweisbarer Menge, sublimiert bei 85° in kurzen, dicken Nadeln und schmilzt zwischen 179 bis 180°. Aus Äther krystallisiert sie in mikroskopischen, wetzsteinförmigen Krystallen. Die wässerige Lösung, mit Ammoniak neutralisiert, hinterläfst beim Verdunsten das Ammonsalz in strahlig-ährenförmig geordneten Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Aus der Lösung dieses Ammonsalzes fällt auf Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz als scheinbar amorpher Niederschlag, der aber unter dem Mikroskop verfilzte Nadelbüschel erkennen läfst; in vielem Wasser, namentlich beim Erwärmen löst es sich wieder auf.

Das Bleisalz fällt auf Zusatz von Bleiacetat zur Ammonsalzlösung als weifser, ebenfalls in feinen Nädelchen krystallisierter Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von mehr Wasser oder beim Erwärmen wieder auflöst. In Alkohol löst er sich auch auf. Hinsichtlich der anderweiten Löslichkeit dieses Salzes machte ich die Erfahrung, dafs das unreine Bleisalz, das ich durch Ausziehen der getrockneten Bleiseife in Äther erhielt, in Wasser schwer oder gar nicht löslich war, während die chemisch reine Verbindung an Wasser nicht unbeträchtliche Mengen

abgiebt, in Äther aber nicht mehr so leicht löslich ist. Äther hinterläfst das reine Salz in kurzen, dicken Nadeln, die wässerige Lösung desselben zersetzt sich sehr leicht durch die Kohlensäure der Atmosphäre. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes bildete sich vorerst in der Kälte nur ein durchsichtiger, fast gallertartiger Sirup, aber schon das Erwärmen in der Hand genügte, um das Silbersalz in mit bloſsem Auge erkennbaren Nädelchen auskrystallisieren zu machen. In kaltem Wasser sind sie schwer, in siedendem leichter löslich und aus der langsam verdunstenden Lösung in schönen, langen, sich leicht schwärzenden Nadeln zu erhalten, die für die Analyse am besten durch Waschen mit 60proz. Alkohol gereinigt werden.

Getrocknet, im Tiegel geglüht, gaben

I. 0,2147 Substanz = 0,0801 Ag = 37,31 Proz. Ag,
II. 0,2256 „ = 0,0835 Ag = 37,01 „ Ag.

Das Kupfersalz läfst sich in gleicher Weise durch Fällen der konzentrierten Ammonsalzlösung mit essigsaurem Kupfer als schwerlösliches, hellgrünes Pulver erhalten, das mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisiert, Nadeln von annähernd chemischer Reinheit lieferte. Es scheint mit 5 Molekülen Wasser zu krystallisieren, denn:

I. 0,3048 Substanz verlieren bei 100° 0,0463 H_2O = 15,18 Proz. H_2O,
II. 0,1320 „ „ „ „ 0,0197 „ = 14,92 „ „

Das übrigbleibende wasserfreie Salz hinterliefs beim Glühen:

I. 0,2585 = 0,0491 CuO = 18,99 Proz. CuO,
II. 0,1123 = 0,0214 CuO = 19,05 „ „

Die Elementaranalyse der reinen Säure verlief nicht ohne Schwierigkeiten. Mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannte sie unvollkommen und setzte Kohle ab. Dieselbe Wahrnehmung hat, wie sich später herausstellte, Schroetter[1] auch gemacht. Der Verbrennung im Bajonnettrohr mit chromsaurem Blei bezw. dem Mischen mit heifsem Bleichromat stand wieder die leichte Sublimierbarkeit im Wege. Ich füllte das Bajonnettrohr daher mit erst erwärmtem und dann im Exsiccator erkaltetem Bleichromat, mufste allerdings auf eine zu reichliche Wasserausbeute gefafst sein.

I. 0,2279 Substanz lieferten 0,1168 H_2O und 0,4945 CO_2.
II. 0,2325 „ „ 0,1167 H_2O „ 0,5039 CO_2.

[1] Liebig's Annalen, 29, 191.

Aus den Gesamtresultaten geht wohl mit Sicherheit hervor, dafs hier Veratrumsäure, Dimethylprotokatechusäure ($C_9H_{10}O_4$) vorlag.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:		Gefunden: I.	II.	Im Mittel:
C 59,35	C	59,18	59,10	59,14 Proz.
H 5,49	H	5,72	5,57	5,65 „

Verlangt für $AgC_9H_9O_4$:		Gefunden: I.	II.
Ag 37,39	Ag	37,31	37,01 Proz.

Verlangt für $Cu(C_9HgO_4)_2$:	Gefunden: I.	II.
CuO 18,50	18,99	19,05 Proz. CuO.

Der Schmelzpunkt 179 bis 180° stimmt vollständig mit dem von Gräbe und Körner[1] festgestellten überein.

Die Veratrumsäurereaktion von E. Merck[2] gab auch bestätigende Resultate: mit Schwefelsäure und Salpetersäure färbten sich die Krystalle gelb. Die ebenfalls dort verzeichnete und in vielen Handbüchern noch zu findende Angabe desselben Autors, Veratrumsäure sei in Äther nicht löslich, ist schon von anderer Seite[3] richtig gestellt worden.

E.

Die offenbar der Fettsäurereihe angehörige wasserunlösliche Säure wurde durch vielfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Entfärben mit Tierkohle gereinigt und stellte nun eine voluminöse, aus langen, feinen, spiefsigen Nadeln bestehende, seidenglänzende, verfilzte Masse dar. Der Schmelzpunkt blieb auf 51° stehen.

Zunächst wurden, ganz analog der Palmitinsäure (s. d.), das Silber- und das Barytsalz dargestellt, weifse Pulver, die, im Exsiccator getrocknet, zu folgenden Tiegelbestimmungen dienten:

Barytbestimmungen:

I. 0,3667 g Substanz = 0,1390 $BaSO_4$ = 0,0817 Ba = 22,27 Proz. Ba
II. 0,2585 g „ = 0,0985 $BaSO_4$ = 0,0579 Ba = 22,39 „ Ba
III. 0,4155 g „ = 0,1575 $BaSO_4$ = 0,0926 Ba = 22,23 „ Ba

Verlangt für $Ba(C_{14}H_{27}O_3)_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
Ba = 21,99	Ba	22,27	22,39	22,23 Proz.

[1] Journ. f. d. Fortschr. d. Chem., 1876, 601.
[2] Liebig's Annalen, 29, 188.
[3] Beilstein, II, 1112.

Silberbestimmungen:

I.	0,1788 g	Substanz = 0,0555	Ag = 31,04	Proz. Ag
II.	0,2268 g	„ = 0,0699	Ag = 30,82	„ Ag
III.	0,4274 g	„ = 0,1305	Ag = 30,54	„ Ag
IV.	0,3313 g	„ = 0,1026	Ag = 30,96	„ Ag

Verlangt für		Gefunden:			
$AgC_{14}H_{27}O_3$		I.	II.	III.	IV.
Ag 30,77	Ag	31,04	30,82	30,54	30,96 Proz.

Die Elementaranalyse wurde mit der geschmolzenen Säure vorgenommen; sie ergab:

I. 0,3170 Substanz lieferten 0,341 H_2O und 0,7994 CO_2 = 11,94 H und 68,72 Proz. C.

II. 0,2276 Substanz lieferten 0,2368 H_2O und 0,5742 CO_2 = 11,56 H und 68,79 Proz. C.

III. 0,1805 Substanz lieferten 0,195 H_2O und 0,4554 CO_2 = 12,00 H und 68,80 Proz. C.

Berechnet für $C_{14}H_{28}O_3$:		Gefunden im Mittel:	
C	68,85	C	68,77 Proz.
H	11,48	H	11,83 Proz.

Diese Werte stützen die Annahme, dafs in der analysierten Verbindung Oxymyristinsäure vorlag.

F.

Das Öl No. 4 sollte mir, da ich in den unverseifbaren Anteilen keine Alkohole gefunden, dazu dienen, über diese Klarheit zu verschaffen. Die Verseifung nahm ich, nachdem ich die Aldehyde mit Kaliumbisulfit abgetrennt, diesmal durch Kochen mit Steigrohr im Wasserbade mit wässeriger Kalilauge vor und betrachtete sie, da jedes Kriterium fehlte, nach drei Tagen als beendet.

Die wässerige Seifenlösung war stark getrübt und unverseifbare Anteile hatten sich auf der Oberfläche abgeschieden. Diese wurden durch Ausschütteln mit Äther separiert und letzterer bei 45° im Wasserbade abdestilliert. Der klare aromatisch riechende Rückstand, der ungefähr die Hälfte des angewandten Öles, also etwa 35 g, betrug, wurde der fraktionierten Destillation unterzogen.

1. Fraktion bis 65° = 3 g nach Äther riechend.
2. Fraktion bis 83° = 3 g alkoholisch riechend.
3. Fraktion bis 100° = wenige Tropfen destillieren unter lebhafter Dampfentwickelung. (Offenbar Wasser mit Spuren von Alkohol und riechendem Öl.)
4. Fraktion bis 190° = unbedeutend.

5. Fraktion bis 220° = desgleichen.
6. Fraktion 220 bis 250° = Hauptanteil, 8 bis 10 g.

Dieser Teil roch schon brenzlig stechend, so dafs ich von Anwendung höherer Wärmegrade absah. Im übrigen mufste ich aber daraus schliefsen, dafs die Verseifung mit wässeriger Kalilauge eine unvollkommene gewesen sei.

In der That bestand die aus der wässerigen, vom Unverseiften befreiten Lösung durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure fast nur aus Oxymyristinsäure, denn die Bleiseife, die ich durch Fällen der mit Kalilauge wieder verseiften Säure mit Bleiessig erhielt, gab nach dem Trocknen an Äther nur sehr wenig ab.

Die nach Abscheidung der Fettsäure aus der Seifenlösung erhaltene Flüssigkeit wurde destilliert und das Destillat mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge oxydiert, so lange, als Entfärbung eintrat, hierauf Schwefelsäure im Überschufs zugesetzt und destilliert. Dieses Destillat reduzierte Silbernitrat zu schwarzem, metallischem Silber und aus Merkuronitrat schied es ebenfalls metallisches Quecksilber ab, enthielt also Ameisensäure. Mit Ammoniak teilweise gesättigt, so dafs noch saure Reaktion vorherrschte, gab diese Flüssigkeit mit Eisenchlorid die charakteristische Essigsäurereaktion. Das trockene Salz mit arseniger Säure erhitzt, gab den bekannten Kakodylgeruch. Am Destillat selbst war durch Geruch keinerlei Säure, etwa Buttersäure oder Propionsäure, wahrnehmbar.

Da ich bei der Verseifung sowohl als bei der Reinigung der Gefäfse und Geräte peinlichst jeden Alkohol vermieden, auch der Äther alkoholfrei und die absolute Abtrennung der Aldehyde konstatiert war, bin ich wohl zu dem Schlusse berechtigt, dafs das ätherische Öl Säureester des Methyl- und Äthylalkohols enthält.

Die Fraktionen 1 bis 3 wurden in derselben Weise behandelt, in alkalischer Lösung oxydiert, mit Schwefelsäure übersättigt und destilliert, sie gaben genau dieselben Resultate wie vorstehendes Oxydationsprodukt.

Die 3. bis 4. Fraktion vereinigte ich nochmals mit dem Kolbenrückstande und verseifte von neuem, diesmal mit alkoholischer Kalilauge. Die Seifenlösung wurde mit viel Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, und von der im Scheidetrichter abgetrennten Lösung der Äther abgedunstet. Die nunmehr unverseift gebliebenen Anteile wurden nochmals fraktioniert und das bis 100° übergehende mit dem abdestillierten Alkohol vereinigt.

Auch darin gelang es mir, auf die vorhin beschriebene Weise Ameisensäure bezw. Methylalkohol in reichlicher Menge nachzuweisen.

Ich möchte hieraus den Schlufs ziehen, dafs der mit wässeriger Kalilauge schwerer verseifbare Veratrumsäureester ein Methylester der Veratrumsäure ist.

Die übrigen Anteile des Öles verhalten sich genau so wie die vorher beschriebenen; ich begnügte mich, durch Feststellung der Schmelz- bezw. Siedepunkte und die entsprechenden Reaktionen die Identität nachzuweisen. Die bei 220° siedenden unverseifbaren Anteile lenkten den polarisierten Lichtstrahl nach links ab: $[\alpha]\,j = -6{,}05$.

Das Gesamtresultat der Untersuchung ergiebt also für das ätherische Sabadillöl folgende Zusammensetzung:

Oxymyristinsäure und
Veratrumsäure, verestert mit
Äthyl- bezw. Methylalkohol,
Aldehyde der niederen Fettsäuren und
hochsiedendes Polyterpen.

Eine flüchtige Fettsäure ist als solche im Öle nicht enthalten, und ich glaube mit Bestimmtheit behaupten zu können, dafs die von Pelletier und Caventou gefundene Sabadillsäure ein Gemisch der Oxydationsprodukte der Aldehyde mit Spuren von Oxymyristinsäure und Veratrumsäure gewesen ist, denn nach den bei vorliegender Arbeit gesammelten Erfahrungen ist Veratrumsäure sowohl wie Oxymyristinsäure mit Wasserdämpfen in nachweisbaren Mengen flüchtig, und der Geruch nach Buttersäure, den Pelletier und Caventou konstatierten, rührte offenbar von den durch die Verseifung oxydierten Aldehyden her.

Einige allgemeine Bemerkungen über das ätherische Öl der Sabadillsamen seien mir noch gestattet. Die Ester der Veratrumsäure und der Oxymyristinsäure zersetzen sich sehr leicht. Diese Zersetzung geht offenbar bei langem Aufbewahren schon im Samen vor sich; alter Samen verliert den Geruch, so dafs ätherisches Öl bezw. flüchtige Ester durch Destillation mit Wasserdämpfen nicht mehr zu erhalten sind. Aus 100 kg Sabadillsamen, die offenbar lange auf dem Lager zurückgehalten waren, und die ich der Firma Schimmel & Co. übergab, mit dem Ersuchen, das ätherische Öl abzudestillieren, erhielt ich trotz der mustergültigen maschinellen Einrichtungen und der bekannten Exakticität dieser Weltfirma nur 12 g eines Körpers, der zum gröfsten Teil aus freien Fett-

säuren und zu 25 Proz. aus unverseifbaren, angenehm riechenden Anteilen bestand.

Eine Probe des von Gehe & Co. aus Samen destillierten Öles, das erst neutral reagierte, dissociierte sich bei vierwöchigem Stehen in verschlossener Flasche bei Sommertemperatur, reagierte sauer und schied geschwungene Nadeln, Fettsäure, ab. Durch diese leichte Zersetzlichkeit ist es auch erklärlich, dafs Pelletier und Caventou einen stark sauer reagierenden Ätherauszug erhielten; vielleicht oxydieren sich bei langem Liegen auch die Aldehyde schon im Samen zu den entsprechenden Säuren. Jedenfalls ist der Gehalt der Sabadillsamen an den Aldehyden der niederen Fettsäuren nicht unbeträchtlich; denn aus dem Kalkpulver, das in chemischen Fabriken dadurch erhalten wird, dafs die alkoholische Tinktur des entfetteten Samens mit Ätzkalk neutralisiert wird, und von dem die Firma Gehe & Co. eine Quantität zur Verfügung gestellt hatte, konnte ich durch Auskochen mit Wasser, Zersetzen mit Schwefelsäure, Destillieren und Neutralisieren des Destillats mit Barythydrat eine ganz beträchtliche Menge des nach Buttersäure riechenden Barytsalzes darstellen, die Resultate der Tiegelbestimmung waren jedoch durchaus die gleichen, wie bei der durch Verseifung des aldehydhaltigen Öles und Zersetzen mit Weinsäure u. s. f. erhaltenen Säure bezw. dem Säuregemisch.

Der Gehalt des Samens an ätherischem Öl und Fett ist ein sehr wechselnder. Nach den Kalkulationen der Firma Gehe & Co. schwankt der Fettgehalt zwischen 9 und 17 Proz. Aus 2,2 kg Fett konnte die Firma Schimmel & Co. 70 g flüchtiges Öl herstellen, was jedenfalls als Maximum der möglichen Ausbeute anzusehen ist. Wenn man 13 Proz. als Durchschnittsertrag an fettem Öl annimmt, dürften gute, frische Sabadillsamen ca. 0,32 Proz. ätherischen Öles enthalten.

Durch vorstehende Arbeit ist es mir zwar nicht gelungen, die Existenz der Sabadillsäure Pelletier und Caventou's zu bestätigen, ich glaube aber mit hinreichender Sicherheit klargelegt zu haben, woraus dieses Säuregemisch bestanden hat. Zugleich dürfte es aber von Interesse sein, dafs es mir festzustellen gelang, dafs die Veratrumsäure auch in Form flüchtiger Ester im Sabadillsamen enthalten ist.

IV. Über das Fett aus *Amanita pantherina* und *Boletus luridus.*

Von Ernst Opitz.

(Eingegangen den 9. V. 1891.

Die in der Überschrift genannten beiden Hutpilze sind vor einigen Jahren von Professor R. Boehm (Arch. f. exp. Patholog. u. Pharmakologie XIX, 1885) der chemischen Untersuchung unterzogen worden. Bei der Extraktion der trockenen Pilze mit Äther war eine verhältnismäfsig grofse Menge von fettem Öl erhalten worden, aus welchem sich spontan schon nach kurzer Zeit beträchtliche Mengen von Phytosterinkrystallen abschieden. Die von diesen Krystallen mechanisch getrennten Fettmassen waren bisher nicht näher untersucht worden. Da die Verarbeitung des sorgfältig aufbewahrten Materials wünschenswert erschien, so habe ich, dem Vorschlage des Herrn Professor R. Boehm folgend, mich dieser Aufgabe unterzogen.

Bei der Untersuchung der Pilzfette habe ich denselben Weg wie bei der Bearbeitung des Sabadillfettes (vergl. die vorstehende Abhandlung) eingeschlagen und kann mich daher hier auf eine ganz kurze Angabe der Resultate beschränken.

Von dem Fett aus *Amanita pantherina* standen mir ca. 500 g, von demjenigen aus *Boletus luridus* etwas weniger zur Verfügung. Beide Fette waren bei niederer Temperatur von butterartiger, bei Zimmerwärme von dickflüssig-öliger Konsistenz, dunkelbrauner Farbe und eigentümlichem, nicht unangenehmem Pilzgeruche. In der Kälte fand zwar reichliche Abscheidung von Krystallen statt, es gelang aber nicht, letztere auf mechanischem Wege von den flüssigen Anteilen zu trennen.

1. Fett aus dem Pantherschwamm.

Die Voruntersuchung zeigte, dafs das Fett stark sauer reagierte und viel freie Fettsäuren enthielt. Die letzteren wurden nach der Methode von Zulkowsky, die Gesamtmenge der vorhandenen Säuren nach Köttstorfer bestimmt. Es ergab sich, dafs die Hälfte der Fettsäuren als freie Säuren in dem Öle enthalten waren.

Durch Waschen mit Wasser konnten dem Fett noch geringe Mengen von Cholin (identifiziert durch das Platindoppelsalz) und von Mannitkrystallen entzogen werden.

Aus der bei der Verseifung mit alkoholischem Kali resultierenden Unterlauge liefs sich Glycerin darstellen. Dasselbe wurde als süfsschmeckender Sirup erhalten, der, mit Kaliumbisulfat erhitzt, Äkroleïndämpfe entwickelte. Bei der Verbrennung der getrockneten Substanz lieferten:

I. 0,306 g 0,2405 g H_2O = 8,75 Proz. H
0,4367 g CO_2 = 38,91 „ C
II. 0,4315 g 0,3375 g H_2O = 8,69 „ H
0,6086 g CO_2 = 38,40 „ C

Verlangt für ($C_3H_6O_3$):
8,68 H
39,17 C.

Phytosterin (Isocholesterin?) wurde durch Ausschütteln der in Wasser aufgelösten Seife mit Äther erhalten. Aus heifsem Weingeist nochmals umkrystallisiert, bildete es zarte, seidenglänzende, sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkte 145° C., welche die bekannten Cholesterinreaktionen gaben und sich schon bei längerem Erwärmen auf 100° C. gelb färbten. Bei der Verbrennung lieferten:

I. 0,2276 g 0,6943 g CO_2 = 83,18 Proz. C,
0,2478 g H_2O = 12,09 „ H.
II. 0,2265 g 0,6920 g CO_2 = 83,32 „ C,
0,2450 g H_2O = 12,01 „ H.
III. 0,1885 g 0,5848 g CO_2 = 83,53 „ C,
0,2023 g H_2O = 11,89 „ H.

Berechnet für ($C_{26}H_{44}O$):
83,89 Proz. C,
11,82 „ H.

Die Mutterlaugen des Phytosterins bestanden aus einer bräunlichen, harzartigen Masse, welche keinerlei krystallinische Produkte mehr lieferte.

Fettsäuren. Das aus den aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren dargestellte Bleipflaster gab ca. 30 Proz. seines Gewichtes als ölsaures Blei an Äther ab.

Zur Identifizierung der Ölsäure wurde ölsaures Baryum dargestellt. Hiervon gaben:

I. 0,6235 g 0,210 g $BaSO_4$ = 19,69 Proz. Ba,
II. 0,5707 g 0,1918 g „ = 19,62 „ Ba.

Verlangt für $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$: 19,59 Proz. Ba.

Der in Äther unlösliche Teil des Bleipflasters lieferte eine in Nadeln krystallisierende Fettsäure. Nach dem Ergebnis der fraktionierten

Fällung nach W. Heintz mufste angenommen werden, dafs nur eine Säure vorlag; denn sämtliche Fraktionen schmolzen bei 58 bis 60° C., nach dem wiederholten Umkrystallisieren bei 62° C.

Bei der Elementaranalyse der getrockneten Säure gaben:

I. 0,229 g 0,6297 g CO_2 = 74,98 Proz. C,
0,2605 g H_2O = 12,63 „ H.
II. 0,227 g 0,6228 g CO_2 = 74,79 „ C,
0,2561 g H_2O = 12,53 „ H.
III. 0,2295 g 0,6302 g CO_2 = 74,87 „ C,
0,2571 g H_2O = 12,44 „ H.

Berechnet für Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$):
C 75,00 Proz.
H 12,50 „

Das Fett des *Amanita pantherina* besteht sonach aus

Ölsäure,
Palmitinsäure,
Glycerin,
Phytosterin.

2. Fett aus *Boletus luridus.*

Die qualitative Zusammensetzung dieses Fettes war die gleiche wie die des Pantherschwammfettes. Der Gehalt an freier Fettsäure war noch höher als bei *Amanita pantherina* und belief sich auf 62,3 Proz der Gesamtmenge der Fettsäuren.

Das Vorhandensein der reichlichen Mengen freier Säuren in beiden Fetten dürfte wohl auf eine spontane Spaltung der Cholesterinfette zurückzuführen sein.

Über die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe.

Von Karl Polstorff und Karl Bülow.

(Eingegangen den 16. V. 1891.)

Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Kupfergruppe wird auch bei quantitativen Bestimmungen vielfach nach derselben Methode ausgeführt, welche für die qualitative Trennung dieser Metalle

allgemein gebräuchlich ist. Es werden hiernach die Sulfide, die durch Digerieren mit Ammoniumsulfidlösung von den Sulfiden der Arsengruppe befreit sind, mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure bei Siedehitze behandelt. Diesem Verfahren haften indessen mehrere Übelstände an. Zunächst mufs der Niederschlag der Sulfide völlig frei von Chlorverbindungen sein, was sich häufig, wenn Lösungen in Salzsäure oder in Königswasser anzuwenden waren, nur schwierig erreichen läfst. Sodann wird bei Anwesenheit von Bleisulfid dieses leicht zum Teil zu Bleisulfat oxydiert, welches dann beim Quecksilbersulfid zurückbleibt. Schliefslich ist auch die Abtrennung der Sulfide der Arsengruppe durch Ammoniumsulfid keine bequeme und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfersulfid keine glatte.

Eine Mischung von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd bei diesen Trennungen zu verwenden, scheint bislang nicht versucht zu sein, obgleich es bekannt ist, dafs in dieser Mischung das Quecksilbersulfid sich leicht auflöst und aus einer solchen Lösung durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid wieder abgeschieden werden kann. Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, bei denen es sich meistens nicht um Trennungen verschiedener, sondern um die Isolierung einzelner Metalle handelt, hat der eine von uns diese Mischung von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd seit längeren Jahren benutzt und bei den Übungsanalysen im Laboratorium stets anwenden lassen, nachdem qualitative Versuche gezeigt hatten, dafs auch die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders in Frage kommenden Metalle, wie Silber, Blei, Kupfer, Arsen und Antimon, glatt gelingt.

Es schien nun von Interesse, diese Trennungsweise auch quantitativ zu verfolgen, und haben wir deshalb die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt. Diese Versuche zeigen, dafs die Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden des Silbers, Bleies, Wismuts und Kupfers mit Kaliumhydroxyd enthaltendem Kaliumsulfid eine sehr scharfe ist, eine Trennung desselben vom Cadmiumsulfid jedoch nicht gelingt. Die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns gehen mit dem Quecksilbersulfid glatt in Lösung; während nun aber durch Erwärmen dieser Lösung mit Ammoniumchlorid die Trennung des Quecksilbersulfids vom Arsen und Antimon exakt erfolgt, ist uns eine Trennung desselben vom Zinn nicht geglückt.

Zu den Trennungen benutzten wir eine Mischung gleicher Volumina

Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung von äquivalentem Gehalte (15 Proz. KOH). Zur Darstellung der Kaliumsulfidlösung wurde die Kalilauge (15 proz.) mit Schwefelwasserstoff völlig gesättigt, eine gleiche Menge Kalilauge zugefügt und nach mehrtägigem Stehen filtriert. Die bei den Trennungen verwendete Kalilauge und ebenso die zur Abscheidung des Quecksilbersulfids benutzte Salmiaklösung waren durch Zusatz kleiner Mengen Kalium- bezw. Ammoniumsulfid von dem stets vorhandenen Eisen befreit.

I. Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid.

A. Das Quecksilber wurde stets als Sulfid bestimmt. Diese Bestimmungsweise ist entschieden die einfachste, und wenn gewisse Bedingungen eingehalten werden, absolut genau. Man führt dieselbe am besten aus, indem man die stark verdünnte (250 bis 300 ccm) und genügend mit Salzsäure (15 bis 20 ccm HCl von 25 Proz.) angesäuerte Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ca. 90° erhitzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar erscheint. Dann erhitzt man einige Minuten unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, wobei der Niederschlag dicht und körnig wird, leitet nochmals einige Minuten Schwefelwasserstoff ein und filtriert, sobald der Niederschlag sich nach einigen Minuten abgesetzt hat. Das zum Auswaschen dienende schwefelwasserstoffhaltige Wasser versetzt man mit einigen Tropfen Salzsäure.[1]

Das Quecksilber wurde als Chlorid eingewogen. Letzteres war durch wiederholtes Umkrystallisieren sorgfältig gereinigt und seine Reinheit durch nachstehende Bestimmungen festgestellt.[2]

	1.	2.	3.
Angewandt $HgCl_2$ . . .	0,2361	0,2217	0,2922
Erhalten HgS	0,2021	0,1898	0,2504
Entsprechend $HgCl_2$ . .	0,23607	0,2217	0,29249
	= 99,98 Proz.	= 100,0 Proz.	= 100,10 Proz.

[1] Es hat sich bei diesen Arbeiten herausgestellt, dafs es überhaupt empfehlenswert ist, beim Auswaschen der Schwefelwasserstoffniederschläge das schwefelwasserstoffhaltige Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure bezw. Salpetersäure anzusäuern. Es wird dadurch das lästige Trübwerden der Waschwässer, selbst beim Zinnsulfid, vollständig vermieden.

[2] Eine Prüfung des Quecksilberchlorids ist auch nach mehrfachem Umkrystallisieren durchaus erforderlich, da dasselbe hartnäckig Verunreinigungen (Alkalichloride) zurückhält. So wurden in einem aus käuf-

B. Es wurde nun zunächst festgestellt, ob das Quecksilbersulfids aus seiner Lösung in kalihaltiger Kaliumsulfidlösung durch Salmiak quantitativ abgeschieden wird. Hierzu wurden genau eingewogene Mengen Quecksilberchlorid als Sulfid gefällt, dieses in kalihaltiger Kaliumsulfidlösung gelöst und die auf 250 bis 300 ccm verdünnte Lösung mit Salmiaklösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis auf weiteren Zusatz von Salmiak eine Ausscheidung nicht mehr erfolgte. Das Quecksilbersulfid wurde gesammelt und nach dem Auswaschen mitsamt dem Filter in einem Becherglase zunächst in der Kälte mit Salzsäure und Kaliumchlorat digeriert, bis Entfärbung eingetreten war. Dann wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Chlorgeruch völlig verschwunden und angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier durch die Dämpfe nicht mehr gefärbt wurde. Aus der filtrierten Lösung[1] wurde dann wie bei A das Quecksilber als Sulfid abgeschieden.

	1.	2.	3.
Angewandt $HgCl_2$ . . .	0,2313	0,2265	0,1805
Erhalten HgS	0,1978	0,1936	0,1548
Entsprechend $HgCl_2$ . .	0,23105	0,22614	0,18082
	= 99,89 Proz.	= 99,84 Proz.	= 100,19 Proz.

Diese Bestimmungen zeigen, dafs das Quecksilbersulfid aus seiner Lösung in Kaliumhydroxydkaliumsulfid durch Salmiak quantitativ gefällt wird.

II. Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Kupfer- und Arsengruppe.

1. Trennung des Quecksilbersulfids vom Bleisulfid.

a) Das Blei wurde als Nitrat eingewogen, als Sulfid gefällt und als Sulfat gewogen. Das Bleinitrat wurde aus Mennige dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt. Das Bleisulfid wurde

lichem Sublimat durch 4maliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigten Präparate nur 99,55 Proz. bezw. 99,56 Proz. $HgCl_2$ gefunden. Als dasselbe unter Anwendung gestörter Krystallisation 2mal aus Alkohol und 2mal aus Wasser umkrystallisiert war, wurden 100,26 Proz., 99,87 Proz. und 99,96 Proz. $HgCl_2$ gefunden. P.

[1] Auch beim Auswaschen solcher Filterreste empfiehlt es sich, das Wasser anzusäuern, um ein Trübwerden des Waschwassers zu vermeiden. Wahrscheinlich wird dieses Trübwerden der Waschwässer durch einen geringen Ammoniakgehalt des destillierten Wassers veranlafst, wenigstens konnte ich jedesmal, wenn ich diese lästige Erscheinung beobachtete, in dem destillierten Wasser deutliche Ammoniakreaktion erhalten. P.

zur Umwandlung in Sulfat nach dem Trocknen in eine Porzellanschale gebracht, das Filter im Porzellantiegel verascht, die Asche mit dem Niederschlage vereinigt, beide mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure übergossen und nachdem die Salpetersäure auf dem Wasserbade möglichst abgeraucht, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser die Schwefelsäure auf einen Gehalt von 3 bis 4 Proz. verdünnt, aufgekocht, das Bleisulfat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure (3 bis 4 proz.), dann mit Alkohol ausgewaschen und das Bleisulfat nach Veraschen des Filters im Porzellantiegel und Behandeln der Asche mit Salpetersäure und Schwefelsäure gewogen.

Die Reinheit des Bleinitrats ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

	1.	2.
Angewandt $Pb(NO_3)_2$ . .	0,2095	0,1487
Erhalten $PbSO_4$	0,19156	0,13596
Entsprechend $Pb(NO_3)_2$.	0,20926	0,1485
	= 99,88 Proz.	= 99,88 Proz.

b) Es wurde dann eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Bleinitrat und Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag vom durchstofsenen Filter mit heifsem Wasser, dem eine kleine Menge der kalihaltigen Kaliumsulfidlösung zugesetzt war, in ein Becherglas gespritzt. Unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurde kalihaltige Kaliumsulfidlösung in entsprechender Menge (20 bis 25 ccm) zugefügt, nach dem Verdünnen mit Wasser[1] aufgekocht und nach dem Absetzen das Bleisulfid auf einem Filter gesammelt. Aus dem Filtrate wurde das Quecksilbersulfid nach I B abgeschieden und nach I A bestimmt.

Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

	1.	2.	3.
Angewandt $Pb(NO_3)_2$ . .	0,1414	0,1694	0,2167
Erhalten $PbSO_4$	0,12966	0,15506	0,19796
Entsprechend $Pb(NO_3)_2$.	0,1416	0,16943	0,21625
	= 100,18 Proz.	= 100,02 Proz.	= 99,79 Proz.
Angewandt $HgCl_2$	0,1452	0,1511	0,1761
Erhalten HgS	0,1346	0,1293	0,1508
Entsprechend $HgCl_2$ . . .	0,1455	0,15103	0,17613
	= 100,2 Proz.	= 99,95 Proz.	= 100,03 Proz.

[1] Es wurde bei dieser, wie bei den nachfolgenden Trennungen stets mit ca. 250 bis 300 ccm Flüssigkeit gearbeitet.

Die Trennung des Quecksilbersulfids vom Bleisulfid erfolgt demnach völlig glatt.

2. Trennung des Quecksilbersulfids vom Silbersulfid.

Das Silber wurde als Nitrat eingewogen. Letzteres war aus reinem Metall mit der nötigen Sorgfalt hergestellt.

Silbernitrat und Quecksilberchlorid wurden durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Sulfide vereinigt und dann wie bei II. 1. b getrennt. Das Silbersulfid wurde nach dem Trocknen von dem Filter entfernt, dieses im Tiegel verascht und die Asche samt dem Niederschlage in chlorfreier Salpetersäure gelöst. Nachdem der abgeschiedene Schwefel durch Filtration entfernt, wurde das Silber als Chlorid gefällt und gewogen.

	1.	2.	3.
Angewandt $AgNO_3$ . . .	0,1654	0,1220	0,190
Erhalten AgCl	0,13979	0,10309	0,16029
Entsprechend $AgNO_3$ . .	0,1656	0,12213	0,18989
	= 100,12 Proz.	= 100,11 Proz.	= 99,94 Proz.
Angewandt $HgCl_2$	0,1225	0,210	0,0934
Erhalten HgS	0,1049	0,1796	0,080
Entsprechend $HgCl_2$ . . .	0,12253	0,20979	0,09345
	= 100,03 Proz.	= 99,9 Proz.	= 100,05 Proz.

3. Trennung des Quecksilbersulfids vom Kupfersulfid.

a) Das Kupfer wurde als Sulfat eingewogen und als Sulfür bestimmt. Das Sulfat war aus metallischem Kupfer dargestellt, durch mehrmaliges Umkrystallisieren unter Anwendung gestörter Krystallisation gereinigt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Reinheit dieses Sulfates ergab sich aus folgenden Bestimmungen:[1]

[1] Nachdem die vorliegende Arbeit als Dissertation erschienen war,* machte J. Uhl** darauf aufmerksam, dafs das Kupfersulfid beim Glühen im Wasserstoffstrome unter Umständen zu Metall reduziert werden kann. Ich bemerke daher, dafs bei den hier mitgeteilten Bestimmungen das Glühen des Kupfersulfürs unter Zusatz kleiner Mengen reinen Schwefels wiederholt wurde, bis das Gewicht völlig konstant blieb. Nach meinen Erfahrungen ist eine Reduktion zu Metall nicht zu befürchten, wenn das Kupfersulfid im Rose'schen Tiegel unter Einleiten von Wasserstoff bis zum Verschwinden des Schwefeldioxydgeruches auf ganz kleiner Flamme und erst dann einige Minuten scharf erhitzt wird. P.

* K. Bülow. Beiträge zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der sogenannten Arsen- und Kupfergruppe. Göttingen (April) 1890

** Berl. Ber. XXIII, 2153.

	1.	2.
Angewandt $CuSO_4 + 5H_2O$.	0,495	0,2661
Erhalten Cu_2S	0,15749	0,08489
Entsprechend $CuSO_4 + 5H_2O$	0,4955	0,2671
	= 100,1 Proz.	= 100,37 Proz.

b) Die Fällung und Trennung des Kupfersulfids und Quecksilbersulfids wurde wie bei II. 1. b ausgeführt. Das hierbei abgeschiedene Kupfersulfid wurde, da es Alkali zurückhalten konnte, nicht direkt durch Glühen in Sulfür übergeführt, sondern in Salpetersäure gelöst und wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt.

	1.	2.	3.
Angewandt $CuSO_4 + 5H_2O$	0,2247	0,2544	0,1756
Erhalten Cu_2S	0,07169	0,08099	0,05599
Entsprechend $CuSO_4 + 5H_2O$	0,2255	0,2548	0,17617
	= 100,36 Proz.	= 100,16 Proz.	= 100,32 Proz.
Angewandt $HgCl_2$ . . .	0,1682	0,090	0,1108
Erhalten HgS	0,1443	0,0769	0,0946
Entsprechend $HgCl_2$ . .	0,16855	0,08982	0,1105
	= 100,2 Proz.	= 99,8 Proz.	= 99,73 Proz.

4. Trennung des Quecksilbersulfids vom Wismutsulfid.

a) Das Wismut wurde als Oxyd eingewogen, als Karbonat gefällt und als Oxyd bestimmt. Das Wismutoxyd wurde dargestellt, indem man mehrfach aus Salpetersäure umkrystallisiertes Trinitrat durch heifses Wasser zersetzte und das gut ausgewaschene basische Nitrat glühte. Vor der Einwägung wurde das Wismutoxyd nochmals im Porzellantiegel durchgeglüht. Bei der Fällung des Wismutkarbonates wurde die heifse salpetersaure Lösung mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt, dann ein heifses Gemisch von Ammoniak und Ammoniumkarbonat im möglichst geringen Überschufs zugefügt und die Flüssigkeit noch einige Minuten im bedeckten Becherglase gekocht. Zur Überführung des Karbonates in Oxyd wurde der getrocknete Niederschlag so weit wie möglich vom Filter abgerieben, die Reste des Niederschlages auf dem Filter in heifser, mäfsig konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel verdampft und der Rückstand durch schwaches Glühen zersetzt. Dann wurde die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht und nach anfangs schwachem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Bei einer Prüfung des Wismutoxydes wurden folgende Resultate erhalten:

	1.	2.
Angewandt Bi_2O_3 . . .	0,2266	0,3470
Erhalten Bi_2O_3	0,2264	0,3469
	= 99,91 Proz.	= 99,97 Proz.

b) Bei der Trennung der beiden Metalle wurden Quecksilberchlorid und Wismutoxyd durch konzentrierte Salzsäure in Lösung gebracht. Dann wurde vorsichtig mit heifsem Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Hauptmenge der Metalle ausgefällt war. Hierauf wurde stark mit heifsem Wasser verdünnt, bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Sulfide nach II. 1. b. getrennt. Das abgeschiedene Wismutsulfid wurde samt dem Filter im Becherglase mit ziemlich konzentrierter Salpetersäure erwärmt, bis völlige Lösung erfolgt war, dann wurde filtriert und die Filterreste mit heifser verdünnter Salpetersäure vollständig ausgewaschen. Nachdem aus dem Filtrat die Salpetersäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade zum gröfsten Teil entfernt war, wurde das Wismut als Karbonat gefällt.

	1.	2.	3.
Angewandt Bi_2O_3 . . .	0,2850	0,2461	0,1053
Erhalten Bi_2O_3	0,2845	0,2462	0,1051
	= 99,82 Proz.	= 100,04 Proz.	= 99,81 Proz.
Angewandt $HgCl_2$ . . .	0,2109	0,1079	0,2469
Erhalten HgS	0,1807	0,0923	0,2113
Entsprechend $HgCl_2$ . .	0,21107	0,1078	0,2468
	= 100,08 Proz.	= 99,92 Proz.	= 99,90 Proz.

5. Trennung des Quecksilbersulfids vom Cadmiumsulfid.

a) Das Cadmium wurde als Oxyd eingewogen. Um dieses in reinem Zustande zu erhalten, wurde Cadmiumsulfat durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und dann durch Eingiefsen in überschüssige heifse Ammoniumkarbonatlösung in Karbonat übergeführt. Das Karbonat wurde nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und diese Lösung wieder in überschüssige heifse Lösung von Ammoniumkarbonat eingegossen. Das jetzt erhaltene Cadmiumkarbonat wurde sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in Oxyd übergeführt. Vor dem Abwägen wurde das Cadmiumoxyd stets noch einmal im Porzellantiegel durchgeglüht. Bei den Bestimmungen wurde die siedende

Cadmiumlösung (Nitrat) mit Dinatriumkarbonatlösung im möglichst geringen Überschufs versetzt, noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, der Niederschlag dann gut ausgewaschen und getrocknet. Das trockene Cadmiumkarbonat wurde so weit wie möglich vom Filter abgerieben, die Reste des Niederschlages auf dem Filter in heifser verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel verdampft und der Rückstand durch schwaches Glühen zersetzt. Dann wurde die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht und nach anfänglich schwachem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Reinheit des verwendeten Cadmiumoxydes und die Brauchbarkeit der Abscheidungsweise zeigten folgende Bestimmungen:

	1.	2.
Angewandt CdO	0,2430	0,097
Erhalten CdO	0,2433	0,0968
	= 100,10 Proz.	= 99,80 Proz.

b) Zur Trennung der beiden Metalle wurden Cadmiumoxyd und Quecksilberchlorid in verdünnter Salpetersäure gelöst, die genügend verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der Niederschlag in der unter II. 1. b. angegebenen Weise mit der Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung behandelt. Hierbei zeigte sich aber, dafs der in dieser Mischung unlösliche Teil des Niederschlages nicht, wie wir erwartet hatten, die gelbe Färbung des Cadmiumsulfids annahm, sondern selbst beim längeren Digerieren mit gröfseren Mengen der Kaliumsulfidkaliumhydroxydmischung eine dunkelbraune Färbung beibehielt. Es wurde also offenbar ein Teil des Quecksilbersulfids von dem Cadmiumsulfid zurückgehalten. Eine weitere Untersuchung dieses Rückstandes zeigte denn auch, dafs derselbe noch bedeutende Mengen Quecksilbersulfid enthielt, und mehrfache Wiederholung des Versuches ergab stets das gleiche Resultat. Ob hier Verbindungen der beiden Sulfide in bestimmten Verhältnissen vorliegen, ist noch nicht entschieden,[1] jedenfalls sind die Mengen des Quecksilbersulfids, welche beim Cadmiumsulfid zurückbleiben können, sehr bedeutend, und ist die Bindung eine ziemlich feste, denn, wie weitere Versuche zeigten, läfst sich auch durch Kochen dieser Niederschläge mit Salpetersäure das Cadmiumsulfid nicht vom Quecksilbersulfid trennen. Bei den folgenden Versuchen fanden Queck-

[1] Der eine von uns wird versuchen, dies durch weitere Untersuchungen festzustellen.

silber und Cadmium in äquivalenten Mengen Verwendung. Es wurden 2,71 g Quecksilberchlorid und 1,28 g Cadmiumoxyd genau abgewogen, ersteres in Wasser, letzteres in Salpetersäure gelöst und jede der beiden Lösungen mit Wasser auf 1 l verdünnt. Je 100 ccm dieser Lösungen wurden gemischt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Sulfide nach II. l. b. behandelt. Es wurden erhalten:

	1.	2.
Angewandt $HgCl_2$	0,271	0,271
Erhalten HgS	0,0936	0,0918
Entsprechend $HgCl_2$ . . .	0,1093	0,1072
	= 40,30 Proz.	= 39,60 Proz.

Die mit den Filtern veraschten Niederschläge hinterliefsen nur einen der Filterasche entsprechenden Rückstand, das Quecksilbersulfid war also frei von Cadmiumsulfid. Bei diesen Versuchen war somit die Hauptmenge des Quecksilbersulfids beim Cadmiumsulfid zurückgeblieben. Diese Sulfide wurden nun mit völlig chlorfreier, mäfsig konzentrierter Salpetersäure im Becherglase anhaltend gekocht und in der filtrierten Lösung das Cadmium bestimmt. Es wurden erhalten bei 1. 0,0907 CdO = 70,86 Proz., bei 2. 0,0966 CdO = 75,47 Proz. Die beim Kochen mit Salpetersäure gebliebenen Rückstände wurden in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der völlig ausgewaschene Niederschlag wiederum mit Salpetersäure gekocht und in der erhaltenen Lösung das Cadmium bestimmt. Es wurden erhalten bei 1. 0,0206 CdO = 16,09 Proz., bei 2. 0,0266 CdO = 20,78 Proz. Also auch jetzt war noch ein Teil des Cadmiumsulfids beim Quecksilbersulfid zurückgeblieben.

Die hier erhaltenen Resultate mufsten auffallend erscheinen, da bislang die Trennung des Cadmiumsulfids vom Quecksilbersulfid durch Kochen mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure für zuverlässig galt.[1] Wir haben deshalb weitere Versuche über die Brauchbarkeit dieser Methode angestellt, indem wir die durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid- und Cadmiumnitratlösung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge direkt mit Salpetersäure kochten. Auch hier blieb ein grofser Teil des Cadmiumsulfids ungelöst. Der Rückstand wurde in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag wieder mit mäfsig

[1] Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl., S. 613.

konzentrierter Salpetersäure gekocht. Auch jetzt war das Cadmium noch nicht völlig in Lösung gebracht, denn als das zurückbleibende Quecksilbersulfid im Porzellantiegel verbrannt wurde, hinterliefs es nicht unerhebliche Mengen Cadmiumoxyd. Es wurden hierbei abgetrennt durch Kochen mit Salpetersäure:

beim 1. Male	70,46 Proz.	70,00 Proz.
beim 2. Male	26,09 „	26,25 „
es blieben beim Hg zurück	3,35 „	3,74 „
CdO	99,90 Proz.	99,99 Proz.

Es mufste nun noch versucht werden, ob das Verhalten des Cadmiums durch andere Metalle, wie Kupfer und Blei, beeinflufst wird, die Trennung desselben vom Quecksilber nach den beiden Methoden also bei Anwesenheit dieser Metalle besser erfolgt. Hierzu wurden genau abgewogene Mengen Quecksilberchlorid (ca. 0,2 g) mit entsprechenden, nicht genau gewogenen Mengen Cadmiumoxyd, Kupfersulfat und Bleinitrat in Lösung gebracht und die Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Solche Niederschläge wurden dann α nach II. 1. b mit der Mischung von Kaliumsulfid und Kaliumhydroxyd behandelt; β mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure gekocht. Es zeigte sich, dafs allerdings bei α gröfsere Mengen von Quecksilbersulfid in Lösung gegangen (91,8 bezw. 95,8 Proz.) und bei β geringere Mengen Cadmiumsulfid beim Quecksilbersulfid zurückgeblieben waren als bei Abwesenheit von anderen Metallen der Kupfergruppe, von einer quantitativen Trennung aber auch hier nicht die Rede sein konnte.[1]

Es gelingt also weder das Quecksilbersulfid vom Cadmiumsulfid durch Digerieren mit einer Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung, noch das Cadmiumsulfid vom Quecksilbersulfid durch Kochen mit mäfsig konzentrierter Salpetersäure quantitativ zu trennen.

Cadmiumsulfid und Quecksilbersulfid scheinen sich demnach zu einer ziemlich widerstandsfähigen Verbindung vereinigen zu können. Es sei noch daran erinnert, dafs Rosenbladt[2] durch Kaliumthiokarbonat das Quecksilbersulfid wohl von den Sulfiden des Bleies, Kupfers und Wismuts, nicht aber vom Cadmiumsulfid trennen konnte.

Bei der grofsen Analogie der Cadmium- und Zinkverbindungen

[1] Ausführlicher in Bülow's Dissertation.

[2] Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXVI, 15.

mufste es von Interesse erscheinen, festzustellen, ob auch das Zinksulfid mit Quecksilbersulfid eine durch kalihaltige Kaliumsulfidlösung nicht zerlegbare Verbindung liefert. Diese Versuche wurden, da sie für die analytische Chemie nicht von Wichtigkeit sind, zunächst nur qualitativ angestellt.

Es wurden einige Dezigramme Zinksulfat und Quecksilbersulfid in Wasser gelöst, die verdünnte Lösung mit Natriumacetat versetzt und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit reichlichen Mengen der Kaliumsulfid-Kaliumhydroxydmischung digeriert und hierbei ein grau gefärbter Rückstand erhalten. Wurde dieser nach gutem Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure gekocht, so ging das Zinksulfid in Lösung, während erhebliche Mengen von schwarzem Quecksilbersulfid ungelöst blieben. In der That zeigen also Cadmiumsulfid und Zinksulfid dem Quecksilbersulfid gegenüber ein ähnliches Verhalten.

6. Trennung des Quecksilbersulfids vom Arsensulfid.

a) Das Arsen wurde als Trioxyd eingewogen, als Magnesiumammoniumarseniat gefällt und als Magnesiumpyroarseniat ausgewogen.

Reines Arsentrioxyd wurde für diese Bestimmungen in folgender Weise dargestellt: Käufliches Arsenikglas wurde zunächst durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure in Arsensäure übergeführt und letztere durch vorsichtiges Erhitzen möglichst von Salpetersäure befreit. In die verdünnte wässerige Lösung dieser Arsensäure wurde vorsichtig Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis das vorhandene Antimon eben ausgefällt war, aus der filtrierten Flüssigkeit durch anhaltendes Erwärmen der Schwefelwasserstoff völlig entfernt und dieselbe dann mit Schwefeldioxyd gesättigt. Beim längeren Stehen scheidet sich ein ganz reines Arsentrioxyd in kleinen glänzenden Krystallen aus.

Bei den Bestimmungen des Arsens wurde das in bekannter Weise abgeschiedene Magnesiumammoniumarseniat, nachdem es einige Male mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen war, stets wieder in möglichst wenig Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Um das Magnesiumammoniumarseniat in Pyroarseniat überzuführen, wurde der getrocknete Niederschlag so weit wie möglich vom Filter abgerieben, die am Filter haftenden Reste des Niederschlages in verdünnter heifser Salpetersäure gelöst, diese Lösung im gewogenen Porzellantiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand durch

schwaches Glühen zersetzt; dann wurde die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht, dieser längere Zeit auf ganz kleiner Flamme erhitzt, allmählich die Flamme verstärkt und schliefslich bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die zur Kontrolle angestellte Prüfung des Arsentrioxyds ergab folgende Zahlen:

	1.	2.
Angewandt As_2O_3 . . .	0,2673	0,1173
Erhalten $Mg_2As_2O_7$ . .	0,4182	0,1834
Entsprechend As_2O_3 . .	0,2671	0,11714
	= 99,92 Proz.	= 99,86 Proz.

b) Bei der Trennung des Arsens vom Quecksilber wurden Arsentrioxyd und Quecksilberchlorid in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade möglichst verdampft, der Rückstand in etwa 300 ccm heifsem Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach 24stündigem Stehen wurde der Niederschlag gesammelt, das Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff gesättigt und beim längeren Stehen noch ausfallende Reste des Arsensulfids später mit der inzwischen vom Quecksilbersulfid abgetrennten Hauptmenge vereinigt.

Das Filter wurde durchstofsen, der Niederschlag mit heifsem Wasser, dem einige Tropfen der Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung zugesetzt waren, in ein Becherglas gespritzt und mit der genannten Mischung digeriert, bis völlige Lösung erfolgt war. Dann wurde mit Wasser etwas verdünnt, aufgekocht und Salmiaklösung zugefügt, bis eine Ausscheidung von Quecksilbersulfid nicht mehr erfolgte.

Hierauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Quecksilbersulfid sich zusammengeballt und abgesetzt hatte, das nun abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde nach I B. weiter verarbeitet, aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure das Arsen als Pentasulfid gefällt und dieses nach längerem Stehen auf einem Filter gesammelt. Dieser Niederschlag wurde auf dem Filter in heifsem Ammoniumsulfid gelöst, die Lösung in einer tiefen Porzellanschale fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert[1] und die mit Ammoniak übersättigte Lösung der Arsensäure

[1] Es ist zweckmäfsig, Salzsäure und Kaliumchlorat zunächst längere Zeit in der Kälte einwirken zu lassen. Die Oxydation des Arsensulfids (ebenso auch des Antimonsulfids) erfolgt dann viel glatter, als beim direkten Erwärmen.

mit ammoniakalischer Magnesiumchloridlösung gefällt. Bei diesen Bestimmungen wurden folgende Werte erhalten:

	1.	2.	3.
Angewandt As_2O_3 . . .	0,2114	0,1240	0,1978
Erhalten $Mg_2As_2O_7$ . . .	0,3304	0,1940	0,3089
Entsprechend As_2O_3 . .	0,21103	0,12391	0,1973
	= 99,83 Proz.	= 99,93 Proz.	= 99,75 Proz.
Angewandt $HgCl_2$ . . .	0,1734	0,2887	0,1742
Erhalten HgS	0,1484	0,2474	0,1493
Entsprechend $HgCl_2$ . .	0,17334	0,28898	0,17439
	= 99,96 Proz.	= 100,09 Proz.	= 100,11 Proz.

7. Trennung des Quecksilbersulfids vom Antimonsulfid.

a) Das Antimon wurde als Trioxyd eingewogen. Dieses war aus einem durch mehrmalige Destillation gereinigten Antimontrichlorid in bekannter Weise dargestellt. Vor der Abwägung wurde das Antimonoxyd im Porzellanschiffchen im trockenen Kohlensäurestrome schwach erhitzt. Bei den Bestimmungen wurde das gut ausgewaschene Antimonpentasulfid getrocknet, die Hauptmenge in ein Porzellanschiffchen gebracht und im Kohlensäurestrome bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die dem Filter anhaftenden Reste des Antimonsulfids wurden in heifsem Ammoniumsulfid gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und nachfolgendes Glühen in Antimontetraoxyd übergeführt.

Die Reinheit des angewandten Antimonoxyds ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

	1.		2.	
Angewandt Sb_2O_3 . .	0,0843	(Sb_2O_3)	0,1807	(Sb_2O_3)
Erhalten Sb_2S_3 . . .	0,0965 = 0,08267		0,2031 = 0,17399	
„ Sb_2O_4 . . .	0,002 = 0,00189		0,0073 = 0,00691	
Entsprechend Sb_2O_3 .		0,08456		0,1809
		= 100,30 Proz.		= 100,10 Proz.

b. Bei den Trennungen wurden Antimonoxyd und Quecksilberchlorid in konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kaliumchlorat oxydiert, nach dem Verjagen des freien Chlors etwas Weinsäure zugefügt, die mit Wasser genügend verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag wie unter II. 6. b. behandelt. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

	1.		2.		3.	
Angewandt Sb_2O_3 .	0,110	(Sb_2O_3)	0,2118	(Sb_2O_3)	0,0979	(Sb_2O_3)
Erhalten Sb_2S_3 . .	0,1217	= 0,10426	0,2399	= 0,2055	0,1075	= 0,09209
„ Sb_2O_4 . .	0,0063	= 0,0059	0,0070	= 0,0066	0,0066	= 0,00625
Entsprechend Sb_2O_3		0,11016		0,2121		0,09834
		= 100,14 Proz.		= 100,14 Proz.		= 100,44 Pz.
Angewandt $HgCl_2$.	0,2697		0,2028		0,1703	
Erhalten HgS . . .	0,2308		0,1738		0,1460	
Entsprechend $HgCl_2$.	0,26959		0,20301		0,1705	
	= 99,95 Proz.		= 100,10 Proz.		100,14 Proz.	

8. Trennung des Quecksilbersulfids vom Zinnsulfid.

a. Verwendet wurde eine aus reinem Metall hergestellte Lösung von Zinnchlorid. Um das Zinn in möglichst reinem Zustande zu erhalten, wurde granuliertes Bankazinn durch Behandlung mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure in Metazinnsäure übergeführt, diese gut ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Das erhaltene Zinndioxyd wurde mit entsprechenden Mengen Kaliumcyanid und etwas Soda gemischt und durch Glühen im hessischen Tiegel zu Metall reduziert. Der Metallregulus wurde granuliert und dann noch einmal den eben beschriebenen Operationen unterworfen. Der aus der zweiten Reduktionsschmelze erhaltene Regulus wurde im Porzellantiegel unter etwas Kaliumcyanid und Soda umgeschmolzen und dann granuliert. Bei den Bestimmungen wurden je 100 ccm einer aus diesem Zinn hergestellten Chloridlösung benutzt, welche im Liter ca. 1,5 g des Metalles enthielt. Die Niederschläge des Zinndisulfids wurden in bekannter Weise durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt.

Die Reinheit des Zinns ergab sich aus folgenden Bestimmungen:

	1.	2.
Angewandt Sn	0,15251	0,15251
Erhalten SnO_2	0,19429	0,19389
Entsprechend Sn . . .	0,1528	0,15244
	= 100,19 Proz.	= 99,95 Proz.

b) Als nun versucht wurde, Quecksilbersulfid vom Zinndisulfid in der beim Arsensulfid (II. 6. b) beschriebenen Weise zu trennen, zeigte sich, dafs das Gemisch der beiden Sulfide durch die Mischung von Kaliumsulfid- und Kaliumhydroxydlösung leicht und glatt gelöst wurde. Aus dieser Flüssigkeit wurde aber beim Erwärmen mit Salmiak neben Quecksilbersulfid stets Zinndisulfid in erheblicher Menge abgeschieden,

und auch durch nochmaliges Lösen dieses Niederschlages in Kaliumsulfid- Kaliumhydroxydmischung und erneute Fällung mit Salmiak gelang es nicht, das Quecksilbersulfid rein zu erhalten. Es blieben bei 3 Versuchen auch jetzt noch 1 bis 7,5 Proz. des Zinns beim Quecksilbersulfid. Weiter aber zeigte sich, dafs auch die Fällung des Quecksilbersulfids keine vollständige ist, sondern ein Teil desselben mit dem Zinndisulfid in Lösung bleibt. Das aus den Filtraten durch Salzsäure abgeschiedene Zinndisulfid zeigte eine dunkle Färbung, und stets fielen die Quecksilberbestimmungen viel zu niedrig aus. Bei letzteren wurde der durch Salmiak abgeschiedene Niederschlag in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag auf gewogenem Filter bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nachdem dann durch Abrösten im Porzellantiegel die Menge des vorhandenen Zinns ermittelt war, wurde dieses auf Zinndisulfid berechnet und von der Gesamtmenge des Niederschlages abgezogen. Da nach Barfoed[1] aus Lösungen des Zinntetrachlorids durch Schwefelwasserstoff neben Zinndisulfid auch Metazinnsäure und nach Scheerer[2] unter Umständen auch ein Hydrat des Zinndisulfids abgeschieden wird, so sind diese Quecksilberbestimmungen allerdings nicht genau, es erschien indessen nicht geboten, genauere Bestimmungen auszuführen, da die grofsen Verluste an Quecksilber (es wurden nur 84 bis 95 Proz. wiedererhalten) nicht durch diese Fehlerquellen bedingt sein konnten. Übrigens hat auch Wilm[3] beobachtet, dafs Quecksilbersulfid bei Anwesenheit von Zinndisulfid in Schwefelammonium löslich ist.

Wir haben die Versuche in mehrfach abgeänderter Weise (Zusatz von Ammoniumsulfid, Anwendung von Kaliumpolysulfid etc.)[4] wiederholt, dieselben bestätigten aber nur, dafs eine quantitative Trennung des Quecksilbersulfids und Zinndisulfids nach der hier versuchten Methode nicht zu erreichen ist.

Schliefslich haben wir noch einige Trennungen des Quecksilbers nach der beschriebenen Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Metalle der Arsen- und Kupfergruppe ausgeführt, wobei natürlich Cadmium und Zinn unberücksichtigt bleiben mufsten. Es wurden hierbei folgende Resultate erhalten.

---

[1] Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem., VII, 261.

[2] Journ. f. prakt. Chem., N. F. 3, 472.

[3] Berl. Ber., XX, C. 232, aus Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 1887, (1) 60.

[4] Ausführlich in Bülow's Dissertation.

9. Trennung des Quecksilbersulfids von Arsensulfid, Bleisulfid und Silbersulfid.

	1.	2.
Angewandt $HgCl_2$ . . .	0,1799	0,1505
Erhalten HgS	0,1539	0,1287
Entsprechend $HgCl_2$ . .	0,17977	0,15033
	= 99,93 Proz.	= 99,89 Proz.
Angewandt As_2O_3. . . .	0,2056	0,1252
Erhalten $Mg_2As_2O_7$ . . .	0,3215	0,1957
Entsprechend As_2O_3. . .	0,20534	0,1250
	= 99,93 Proz.	= 99,86 Proz.
Angewandt $Pb(NO_3)_2$ . .	0,2449	0,190
Erhalten $PbSO_4$	0,22389	0,17409
Entsprechend $Pb(NO_3)_2$.	0,24457	0,19017
	= 99,86 Proz.	= 100,09 Proz.
Angewandt $AgNO_3$ . . .	0,1545	0,1848
Erhalten AgCl	0,13009	0,15569
Entsprechend $AgNO_3$ . .	0,1541	0,18444
	= 99,75 Proz.	= 99,80 Proz.

10. Trennung des Quecksilbersulfids von Antimonsulfid, Wismutsulfid, Kupfersulfid.

	1.	2.
Angewandt $HgCl_2$ . . .	0,1920	0,1391
Erhalten HgS	0,1642	0,1188
Entsprechend $HgCl_2$. . .	0,1918	0,1388
	= 99,90 Proz.	= 99,78 Proz.
Angewandt Sb_2O_3 . . .	0,185 (Sb_2O_3)	0,1660 (Sb_2O_3)
Erhalten Sb_2S_3	0,2098 = 0,1797	0,1890 = 0,1619
„ Sb_2O_4	0,0059 = 0,0055	0,0045 = 0,0042
Entsprechend Sb_2O_3. . .	0,1852	0,1661
	= 100,10 Proz.	= 100,07 Proz.
Angewandt Bi_2O_3. . . .	0,1626	0,2689
Erhalten Bi_2O_3.	0,1629	0,2691
	= 100,18 Proz.	= 100,07 Proz.
Angewandt $CuSO_4 + 5H_2O$	0,1398	0,1606
Erhalten Cu_2S	0,04439	0,05119
Entsprechend $CuSO_4 + 5H_2O$	0,13967	0,16107
	= 99,91 Proz.	= 100,28 Proz.

Die von uns angestellten Versuche haben also ergeben, dafs sich das Quecksilbersulfid von Bleisulfid, Silbersulfid, Wismutsulfid, Kupfer-

sulfid, Arsenpentasulfid und Antimonpentasulfid in einfacher und glatter Weise trennen läfst, indem man den Niederschlag der Sulfide mit einer Mischung gleicher Volumina Kaliumsulfid-(KSK) und Kaliumhydroxydlösung von äquivalentem Gehalte digeriert. Es bleiben hierbei die Sulfide von Blei, Silber, Wismut und Kupfer völlig ungelöst, während das Quecksilbersulfid mit den Sulfiden des Arsens und Antimons vollständig in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid nur das Quecksilbersulfid, und zwar quantitativ, abgeschieden.

Bei Anwesenheit von Cadmium oder Zinn dagegen ist diese Methode nicht anwendbar.

Nachdem durch die vorstehend beschriebenen Versuche festgestellt war, dafs das Quecksilber von Cadmium und Zinn nach dem von Bülow und mir benutzten Verfahren nicht getrennt werden kann, habe ich versucht, das Quecksilber nach der Methode von H. Rose, also durch Abscheidung als Chlorür vermittelst Phosphorigsäure, von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe zu trennen. H. Rose hat gezeigt,[1] dafs das Quecksilber von einzelnen Metallen dieser Gruppen durch Phosphorigsäure quantitativ geschieden werden kann, bei gleichzeitiger Anwesenheit der sämtlichen hier in Frage kommenden Metalle ist mir indessen die Trennung bislang nicht gelungen. Bei den zahlreichen und in mehrfach modifizierter Weise angestellten Versuchen wurde zwar das Quecksilberchlorür frei von anderen Metallen zur Abscheidung gebracht, aber stets fielen die Quecksilberbestimmungen um mehrere Prozent zu niedrig aus, wurde also ein Teil des Quecksilbers in der Lösung zurückgehalten. Es hat den Anschein, als ob eines der Metallchloride lösend auf das Quecksilberchlorür einwirke, oder vielleicht auch die völlige Reduktion des Quecksilberchlorids verhindere. Ich bin deshalb augenblicklich damit beschäftigt, das Verhalten eines jeden dieser Metallchloride bei der Fällung des Quecksilbers mit Phosphorigsäure genau zu prüfen. Es erscheint dies um so mehr geboten, als H. Rose (a. a. O.) Trennungen vom Zinn nicht ausgeführt, die Trennungen von Cadmium, Arsen und Antimon wahrscheinlich nur qualitativ angestellt und bei der Trennung von Wismut um fast 0,8 Proz. zu niedrige Werte erhalten hat.

Göttingen, 12. Mai 1891. Polstorff.

---

[1] Poggendorff's Annalen CX (1860), 529.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink.

Von W. Kwasnik.

(Eingegangen den 26. V. 1891.)

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorür sowohl, als auch auf Quecksilberchlorid erhält man interessante, vom Chlorammon sich ableitende Verbindungen, indem das Quecksilber, je nachdem es ein- oder zweiwertig auftritt, ein oder zwei Atome Wasserstoff in der Molekel des Chlorammons ersetzt. Diese Thatsache führte zu weiteren Untersuchungen, welche die Frage erörtern, ob aufser dem Quecksilber, wenn es zweiwertig, auch andere zweiwertige Metalle wie Zink, Cadmium, Nickel ähnliche Substitutionsprodukte geben.

Die bezüglich der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink bis jetzt vorhandenen Untersuchungen rühren von Persoz, Rud. Schindler, Robert Kane, Ritthausen, Marignac, George Davis, E. Priwoznik, E. Diwers her.[1]) Über die bei der Behandlung von Chlorcadmium mit Ammoniak entstehenden Produkte haben sich Croft, Schüler und Ritter von Hauer verbreitet; endlich liegen von H. Rose und Erdmann Arbeiten vor, die von der Einwirkung von Ammoniak auf Chlornickel handeln.

Die meisten der bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink wurden in der Weise ausgeführt, dafs zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von Chlorzink Ammoniakflüssigkeit so lange zugesetzt wurde, bis der zuerst sich abscheidende Niederschlag wieder gelöst war, oder in der Weise, dafs in die mit Ammoniak ver-

---

[1]) Rud. Schindler: Hänle, Mag. der Pharm. Medic. III, Bd. 35, 36, Heidelberg 1831. — Robert Kane: Ann. de chim. et de phys., Bd. 72, Paris 1839, Recherche sur la nature et la composition des composés d'Ammoniaque par Robert Kane VIII, p. 290. — Persoz: Gmelin, V. Aufl. III. Bd., Heidelberg 1853, p. 40. — E. Priwoznik: Pogg. Ann. Bd. 142 (52) 1871, p. 467, Ber. d. dtsch. chem. Ges. Berlin, IX. Jahrg. 1876, p. 612. — George Davis: Chemical News, I. Jahrg. 1872, Bd. 25.

setzte Solution von Chlorzink Ammoniakgas bis zur vollständigen Lösung des gebildeten Niederschlages geleitet wurde.

Kane hat nach der zuerst angeführten Methode schliefslich einen Körper erhalten, dem er die Formel $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ giebt. Trocknete er die kleinen Kryställchen bei 150°, so verlor der Körper die Hälfte des Ammoniaks und das Wasser, und es hinterblieb als Rückstand ein weifses Pulver von der Formel $ZnCl_2 . 2NH_3$. Läfst man die Mutterlauge des als $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ bezeichneten Körpers langsam verdunsten, so scheiden sich nach Kane prismatische, sternförmige Kryställchen aus, denen er die Formel $ZnCl_2 . 2NH_3 + {}^1/_2H_2O$ giebt.

Nach Ritthausen[1]) und Marignac aber scheidet sich dieses Salz auch in wasserfreien, glänzenden, rhombischen Krystallen aus der konzentrierten ammoniakalischen Lösung von Chlorzink als $ZnCl_2 . 2NH_3$ aus. Ferner soll dieses letztere Zinkchloridammoniak noch gebildet werden in den Leclanché'schen Elementen (Braunstein, Kohle — Zink, Salmiak), wo es nach E. Priwoznik die Zinkplatte mit kleinen Kryställchen überzieht.

George Davis, welcher dieselben Krystalle ebenfalls untersuchte, nachdem er sie vorher mit Wasser gewaschen hatte, wodurch sie ihre Durchsichtigkeit und Farblosigkeit verloren, beschreibt sie als $Zn(OH)_2 . NH_4Cl$. Priwoznik widerlegte ihn jedoch in einer Entgegnung, in welcher er nachwies, dafs die Krystalle durch Wasser zersetzt werden und in eine andere Verbindung übergehen. Letzterer beschreibt das Chlorzinkammoniak als perlmutterartige, an der Luft unveränderliche Lamellen. Er stimmt darin mit Kane überein, dafs dieselben unter Abgabe der Hälfte des Ammoniaks zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten in eine gummiartige Masse übergeht, die sich in der Rotglut unzersetzt destillieren läfst. Durch Wasser wird diese Verbindung nach Kane in der Weise zersetzt, dafs der Körper $ZnCl_2 . 2NH_3$ in Lösung geht, während das Oxychlorid $ZnCl_2 . 6ZnO + 6H_2O$ als unlöslich zurückbleibt.

Unabhängig von allen vorstehenden Untersuchungen über Ammoniakverbindungen des Chlorzinks hat E. Diwers die fünffache Ammoniakverbindung erhalten $ZnCl_2 . 5NH_3 + H_2O$, indem er Chlorzink in konzentrierter kalter Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung auflöste und dann in die Lösung einen Strom von Ammoniakgas leitete, bis es nicht

[1]) Würtz, Dictionnaire de chimie 1878, Bd. 3, p. 757.)

mehr absorbiert wurde. Als sich ein krystallinischer Niederschlag zu bilden begann, verschlofs er die Flasche, erwärmte sie allmählich bis zur Lösung des Niederschlages und liefs erkalten. Die Krystalle, welche sich absetzten, verlieren an der Luft Ammoniak, werden undurchsichtig und zerfliefsen schliefslich.

Persoz, welcher bis jetzt allein heifses, trockenes Chlorzink mit Ammoniak behandelte, erhielt als Reaktionsprodukt die Verbindung $ZnCl_2 . NH_3$.

Wie aus vorstehendem ersichtlich, ist die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink unter den verschiedensten Bedingungen studiert worden, nur über den Verlauf der gleichen Reaktion in alkoholischer Lösung fehlen bisher Angaben. Stillschweigend scheint man im allgemeinen angenommen zu haben, dafs Chlorzink in Alkohol sich ebenso verhalten werde, wie in wässeriger Lösung, wenigstens liegt eine Untersuchung nach dieser Richtung hin nicht vor. Nachdem ich durch einen vorläufigen Versuch festgestellt hatte, dafs hierbei doch wesentliche Abweichungen auftreten, erschien mir der Gegenstand interessant genug, weiter verfolgt zu werden.

Reines, trockenes Chlorzink wurde in der zehnfachen Menge entwässerten Alkohols gelöst und die opalescierend trübe Lösung durch ein System von durchlochten Porzellanplatten, zwischen welchen sich ausgeglühtes Asbestpapier befand, mit Hilfe der Wasserluftpumpe filtriert. Ich erhielt auf diese Weise ein absolut klares Filtrat, welches sich lange Zeit aufbewahren liefs, ohne Veränderung zu erleiden. In diese Flüssigkeit wurde nach und nach eine vollständig gesättigte alkoholische Lösung von Ammoniak eingetragen bis zum schwachen Vorwalten des letzteren. Schon die ersten Portionen erzeugten sofort einen weifsen, pulverförmigen Niederschlag, welcher gut absetzte. Anfangs verschwand der Geruch nach Ammoniak sogleich, während später die Reaktion träger wurde; gleichzeitig wurde schwache Wärmeentwickelung beobachtet. Da der entstehende Niederschlag auch in einem grofsen Überschufs des Fällungsmittels nicht löslich war, so wurde später die Operation immer beendet, sobald der Geruch des Ammoniaks nicht mehr verschwand. Weiterhin wurde die Reaktion auch derart ausgeführt, dafs trockenes Ammoniakgas direkt in die alkoholische Lösung des Chlorzinks eingeleitet wurde. Das Reaktionsprodukt war dasselbe, auch hier wurde, trotz längeren Einleitens von Ammoniak, nicht beobachtet, dafs sich etwas von dem entstandenen Niederschlage wieder löste. Während der

in wässeriger Chlorzinklösung durch Ammoniak erzeugte Niederschlag sich mit grofser Leichtigkeit im Überschufs des Fällungsmittels löst, ist dies hier nicht der Fall. Während man dort durch geringere oder gröfsere Zufuhr von Ammoniak verschiedene Verbindungen erhält, die nach den verschiedenen Versuchsbedingungen bald ärmer, bald reicher an Ammoniak sind, erhält man hier augenscheinlich nur eine einzige wohlcharakterisierte Verbindung. Es war von Interesse, die Zusammensetzung derselben festzustellen. Der oben erwähnte Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gut ausgewaschen. Der anhaftende Alkohol wurde durch Erhitzen im Luftbade bei 60 bis 70° vertrieben und der Niederschlag schliefslich im Exsiccator über Chlorcalcium vollständig getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Präparat bildet ein spezifisch leichtes, rein weifses und völlig geruchloses Pulver von krystallinischer Struktur, zwischen den Fingern gerieben verursacht es ein knirschendes Geräusch. Unter dem Mikroskop erscheint dasselbe durchaus gleichmäfsig, die kleinen Krystalle sind zu Büscheln oder Rosetten geordnet, einzelne losgelöste Krystalle lassen deutlich die Form von rhombischen Tafeln erkennen. Das Pulver ist in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnten Säuren, wässeriger Ammoniakflüssigkeit, Natron- und Kalilauge, in beiden letzteren unter Entwickelung von Ammoniak. Beim Lösen in Säuren findet Wärmeentwickelung statt. Beim Erhitzen auf Platinblech entweichen weifse Nebel, gleichzeitig tritt Ammoniakgeruch auf, allmählich sinkt das Pulver zusammen und schmilzt unter steter Abgabe von Ammoniak zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen in ruhiges Kochen gerät und vollkommen flüchtig ist. An der Luft ist das Pulver beständig. Die qualitative Untersuchung des Körpers ergab, dafs er Zink, Chlor und Ammoniak enthielt.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinks wurde die Substanz in wenig Salpetersäure gelöst, und in der erwärmten Lösung das Zink durch kohlensaures Natron, unter den bei Gegenwart von Ammonsalzen gebotenen Kautelen, gefällt. Nach dem Glühen wurde als Zinkoxyd gewogen. Die Bestimmung des Chlors geschah gewichtsanalytisch als Chlorsilber. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Substanz kochend mit Kalilauge behandelt, das Ammoniak in einer bekannten, überschüssigen Menge Normalsalzsäure aufgefangen, und durch Zurücktitrieren des Überschusses der Säure mit Normalkalilauge die Menge des Ammoniaks festgestellt.

Zinkbestimmung.

1. 0,8407 g Substanz gaben 0,4049 g ZnO;
2. 1,0032 g Substanz gaben 0,4802 g ZnO.

Chlorbestimmung.

1. 0,5535 Substanz gaben 0,9610 AgCl;
2. 0,3690 Substanz gaben 0,6406 AgCl.

Ammoniakbestimmung.

1. 1,0150 g Substanz verbrauchten 12,2 ccm Normalsalzsäure, diese entsprechen 0,2074 g NH_3;
2. 1,5225 g Substanz verbrauchten 18,3 ccm Normalsalzsäure, diese entsprechen 0,3111 g NH_3.

Wie aus diesen Analysen ersichtlich, verhalten sich die Mengen

$$Zn : Cl : NH_3 \text{ wie } 1 : 2 : 2$$

und als Formel würde sich demnach ergeben $ZnCl_2 . 2NH_3$.

	Berechnet für $ZnCl_2 . 2NH_3$:	Gefunden: I.	II.	Im Mittel:
Zn	38,24	38,64	38,42	38,53
Cl	41,76	41,75	41,72	41,73
NH_3	20,00	20,43	20,41	20,42
	100,00			100,68

Man fafst diese Verbindung am besten als Substitutionsprodukt des Chlorammons auf, ähnlich den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberverbindungen schon bekannt sind, jedoch mit dem Unterschiede, dafs, während das Quecksilber in einer Molekel Chlorammon zwei Atome Wasserstoff vertritt, hier das Zink in zwei Molekeln Chlorammon — wie dies auch beim Kupfer bekannt ist — je ein Atom Wasserstoff ersetzt. Die Strukturformel würde demnach sein:

$$Zn \begin{cases} H_3NCl \\ H_3NCl \end{cases}$$

Bis jetzt ist das reine Chlorzinkammoniak — $ZnCl_2 . 2NH_3$ — von Kane aus wässeriger Lösung erhalten worden, indem er den Körper, welcher aus einer mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Chlorzinklösung auskrystallisierte, nämlich $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ bei 150° trocknete.

Auch Ritthausen und Marignac haben das reine Chlorzinkammon erhalten, indem sie die Mutterlaugen des zuerst erhaltenen Körpers $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ langsam verdunsten liefsen. Endlich hat E. Priwoznik das Auftreten von Chlorzinkammon in den Leclanché'schen Elementen nachgewiesen.

Nach Marignac und Ritthausen ist diese Verbindung wasserfrei, nach Kane enthält sie etwas Wasser und ist gleich $2(ZnCl_2 . 2NH_3) + H_2O$.

Jedenfalls ist die Darstellung des Chlorzinkammons durch Fällung einer alkoholischen Chlorzinklösung mit Ammoniak der Gewinnung nach den obigen Methoden vorzuziehen. Man erhält sofort ein reines Produkt, welches kein Krystallwasser enthält.

Kane sagt in seinen Untersuchungen, dafs man beim Glühen des Chlorzinkammons, $ZnCl_2 . 2NH_3$, einen Körper von der Formel $ZnCl_2 . NH_3$ erhält, der eine gelbliche, gummiartige Masse darstellt. Eine Analyse fügt Kane jedoch nicht bei, sondern stützt sich nur auf die Analogie der von ihm dargestellten Kupfersalze.

Da mir genügend Untersuchungsmaterial zur Verfügung stand, studierte ich das Verhalten des Chlorzinkammons auch nach dieser Richtung. Dasselbe wurde in eine Retorte von schwer schmelzbarem Glase gebracht, und zunächst der Inhalt sowohl, wie der Hals der Retorte gelinde erwärmt, um die Feuchtigkeit der Luft zu vertreiben. Dann wurde sofort stark erhitzt. Unter Abgabe von Ammoniak schmolz das Pulver zu einer klaren Flüssigkeit, während sich am kälteren Teil der Retorte eine ganz geringe Menge eines weifsen Sublimates bildete. Späterhin wurde die Bildung des Sublimates nicht mehr beobachtet. Allmählich kam der Inhalt der Retorte ins Kochen, in dem Halse derselben sammelten sich farblose Tropfen an, die bald erstarrten. Um ein Verstopfen der Retorte zu vermeiden, wurde der Hals thunlichst geneigt und gleichzeitig erwärmt. Das Destillat gelangte jetzt tropfenweise auf vorgelegte Glasplatten, wo es bald zu einer ungefärbten, glasigen Masse erstarrte. Da der Körper während des Erkaltens grofse Neigung zeigt, Wasser aufzunehmen, wurden die Glasplatten noch warm in den Exsiccator gebracht und darin erkalten gelassen.

Auf diese Weise erhält man farblose, durchsichtige Massen von glasigem Bruch, die an feuchter Luft Wasser aufnehmen, aber z. B. bei weitem nicht so hygroskopisch sind wie Chlorzink. An trockener Luft lassen sich dieselben lange Zeit unverändert aufbewahren.

Zinkbestimmung.

0,8548 g Substanz gaben 0,4600 g ZnO = 43,18 Proz. Zn;
1,1484 g „ „ 0,6170 g ZnO = 43,11 „ Zn.

Chlorbestimmung.

0,6010 g Substanz gaben 1,1210 g AgCl = 46,13 Proz. Cl;
0,9720 g „ „ 1,8160 g AgCl = 46,21 „ Cl.

Ammoniakbestimmung.

0,5634 g Substanz gaben 0,0646 g $NH_3 = 11{,}47$ Proz. NH_3;
0,6010 g „ „ 0,0663 g $NH_3 = 11{,}03$ „ NH_3.

Berechnet für $ZnCl_2.NH_3$:		Gefunden im Mittel:
Zn	42,48	43,14
Cl	46,41	46,17
NH_3	11,11	11,25
	100,00	100,56

Demnach giebt das Chlorzinkammon beim Erhitzen die Hälfte seines Ammoniaks ab, und es resultiert die Verbindung $ZnCl_2.NH_3$.

Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$Zn \begin{cases} H_3NCl \\ H_3NCl \end{cases} = NH_3 + Zn \begin{cases} H_3NCl \\ Cl \end{cases}$$

Bei der grofsen Ähnlichkeit, welche alle Zinkverbindungen mit den Cadmiumverbindungen haben, ist anzunehmen, dafs es auch möglich sein werde, eine dem Chlorzinkammon entsprechende Cadmiumverbindung, das Chlorcadmiumammon, auf dem von mir eingeschlagenem Wege darzustellen. Über die Ergebnisse dieses Versuchs hoffe ich in einer späteren Mitteilung berichten zu können.

Breslau, im Mai 1891.

Über basische Zinksulfite und ihre Bestimmung in Verbandstoffen.

Von Professor Dr. Karl Seubert in Tübingen.

(Eingegangen den 1. VI. 1891.)

In einer unlängst in einer englischen medizinischen Zeitschrift erschienenen vorläufigen Mitteilung[1] wird die mit Zinksulfit imprägnierte Gaze als ein Verbandstoff empfohlen, dem neben stark antiseptischen Eigenschaften noch der Vorteil relativer Unschädlichkeit und geringer Reizwirkung, sowie völliger Geruchlosigkeit zukommt.

Seine Wirksamkeit wird darauf zurückgeführt, dafs das Zinksulfit in Lösung gleich der schwefligen Säure begierig Sauerstoff absorbiert,

[1] Fr. T. Heuston and Ch. R. Tichborne: A non-poisonous, non-irritative, antiseptic dressing. (Brit. Medical Journ. 1890, No. 1558, p. 1063 bis 1064).

wodurch die Entwickelung von sauerstoffverbrauchenden Organismen verhindert wird, während gleichzeitig das entstandene Zinksulfat, das als Produkt der Reaktion

$$ZnSO_3 + O = ZnSO_4$$

auftritt, in bekannter Weise als mildes Adstringens und Antisepticum wirkt. Inwieweit dies für die klinische Praxis sich bewahrheitet, ist wohl erst noch durch die Erfahrung in gröfserem Umfange festzustellen und kann hier nicht erörtert werden, dagegen mag auf den chemischen Teil hier etwas näher eingegangen werden.

Die in der chemischen Litteratur vorhandenen Angaben über Zinksulfit sind ziemlich spärlich und beziehen sich ausschliefslich auf

Normales (neutrales) Zinksulfit,

$ZnSO_3$.

Die älteren Darstellungsweisen dieses Salzes bestanden im Auflösen von metallischem Zink, von Zinkoxyd oder auch Zinkkarbonat in schwefliger Säure, mittels Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, welches die genannten Stoffe suspendiert enthielt. Im Jahre 1870 empfahl Ch. R. Tichborne die Bereitung des Salzes durch doppelte Umsetzung zwischen Zinksulfat und Natriumsulfit, entsprechend der Gleichung:

$$\underset{160{,}9}{ZnSO_4} + \underset{125{,}9}{Na_2SO_3} = ZnSO_3 + Na_2SO_4.$$

Die beiden Salze sind in äquimolekularen Mengen anzuwenden, und zwar gelangen beide stets in krystallwasserhaltigem Zustande zur Wägung; von Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7H_2O$, sind 286,6 Teile, von Natriumsulfit, $Na_2SO_3 + 7H_2O$, aber 251,6 Teile erforderlich. Es zeigt aber das „Natrium sulfurosum“ des Handels nicht genau diese Zusammensetzung, sondern weicht einerseits im Wassergehalte ab (mit 10 Molekülen Krystallwasser), andererseits enthält es nicht selten gröfsere oder geringere Mengen von Natriumsulfat, dessen Menge bei längerer Aufbewahrung erheblich zunimmt. Man geht daher am sichersten, den Gehalt des Präparates an wasserfreiem Sulfit durch jodometrische Bestimmung festzustellen und die entsprechende Menge desselben in Anwendung zubringen.

So wurden, um ein Beispiel anzuführen, von dem mir zur Verfügung stehenden, schon etwas alten Präparate, nachdem die ganze Menge von etwa 1 kg grob zerstofsen und gut gemischt worden war, 10 g abgewogen und auf 1 l gelöst. 50 ccm dieser Lösung verbrauchten 12,6 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung; eine Wiederholung des Versuches mit 100 ccm der Lösung hatte das gleiche Ergebnis, indem nunmehr genau die doppelte Menge, 25,2 ccm Jodlösung, verbraucht wurde.

Nach der Gleichung $Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ$ entspricht $J_2 = Na_2SO_3$, also $J = \frac{Na_2SO_3}{2}$. 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung enthält $\frac{J}{10\,000}$ und entspricht mithin $\frac{Na_2SO_3}{2 \,.\, 10\,000} = \frac{125{,}9}{20\,000} = 0{,}0063$ g Na_2SO_3.

Für das krystallisierte Salz $Na_2SO_3 . 7H_2O$ berechnet sich analog 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung = 0,01258 g $Na_2SO_3 . 7H_2O$.

Je 50 ccm der Lösung (entsprechend 0.2 g des Salzes) enthielten demnach 12,6 × 0.0063 = 0,07938 g oder 39,69 Proz. Na_2SO_3, oder 12,6 × 0,01258 = 0,15851 g oder 79,26 Proz. $Na_2SO_3 . 7H_2O$. In runder Zahl enthielt also das Salz 40 Proz. Natriumsulfit, Na_2SO_3.

Zur Darstellung des Zinksulfits nach Tichborne's Verfahren wurden 28,7 g krystallisierten Zinkvitriols (= $^1/_{10}$ Molekulargewicht) und 31,5 g 40 proz. Natriumsulfits (entsprechend 12,6 g oder $^1/_{10}$ Molekulargewicht Na_2SO_3) in Wasser auf je 100 ccm gelöst und die so erhaltenen Normallösungen beider Salze zusammengegossen. Die Lösung blieb zunächst klar, nach etwa einer Viertelstunde aber begann die Abscheidung eines Niederschlages, der in verschiedenen Darstellungen bald feinpulverig, bald gröber sandig war und auch wohl gröfsere Krystallkörner enthielt.

Diese Niederschläge bestanden, wie die unten mitgeteilten Analysen beweisen, aus krystallwasserhaltigem, normalem Zinksulfit.

Bei der Darstellung dieses Salzes war die Beobachtung gemacht worden, dafs die klare, konzentrierte Lösung, welche, wie oben angeführt, sich selbst überlassen, etwa erst nach einer Viertelstunde sich zu trüben begann, sofort einen reichlichen Niederschlag lieferte, wenn sie zum Sieden erhitzt, und ebenso, wenn sie in ihr mehrfaches Volum kaltes Wasser gegossen wurde. Dies deutete auf die Bildung basischer Salze unter den erwähnten Bedingungen hin, und es wurde daher zur genaueren Erforschung des Vorganges die Methode der Darstellung entsprechend abgeändert.

Zunächst wurden wieder 28,7 g Zinkvitriol und 31,5 g Natriumsulfit auf je 100 ccm gelöst, die Lösungen aber diesmal getrennt zum Sieden erhitzt und siedend zusammengegossen. Nach wenigen Sekunden fiel ein reichlicher, weifser Niederschlag, der durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und sodann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Wie die Analyse ergab, bestand er nicht aus dem normalen Sulfite, $ZnSO_3$, sondern aus dem unten beschriebenen basischen Salze I.

Der Versuch wurde ferner dahin abgeändert, dafs 28,7 g Zinkvitriol und 31,5 g Natriumsulfit auf je 1 l gelöst und diese Zehntelnormallösungen vereinigt wurden.

Die Reaktion verlief hier innerhalb geringer Temperaturintervalle in verschiedener Weise. Bei der ersten Darstellung hatten die gemischten Lösungen die Temperatur des geheizten Raumes, etwa 15°; die Lösung blieb zunächst klar, trübte sich dann sehr allmählich und hatte nach 36 Stunden einen leichten, flockigen Niederschlag abgeschieden, während aus der davon abfiltrierten Lösung sich beim Kochen noch eine geringe Menge eines Salzes abschied, das, wie die Hauptmenge, nicht aus dem normalen Zinksulfit, sondern aus dem unten näher zu besprechenden basischen Salze II bestand.

Bei einer Wiederholung des Versuches unter gleichen Konzentrationsbedingungen, aber bei erheblich niederer Temperatur (zwischen 2 und 5°) zeigte sich ein abweichendes Verhalten. Die Lösung blieb viele Stunden lang klar und setzte erst im Verlaufe von vier Tagen eine geringe Menge

harter, durchscheinender Krystallkörner ab, welche aus normalem Zinksulfit bestanden, während die überstehende klare Flüssigkeit beim Sieden einen reichlichen Niederschlag des basischen Salzes II lieferte.

Das bei der Analyse der verschiedenen Salze eingehaltene Verfahren war das nachstehende:

I. Zinkbestimmung.

Die abgewogene Substanz wurde unter Zusatz von verdünnter Salzsäure in Wasser gelöst, die Lösung zur Überführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure mit Jodlösung oxydiert, das Zink aus kochender Lösung durch Natriumkarbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

II. Bestimmung der schwefligen Säure.

1. Gewichtsanalytisch: Die abgewogene Menge des Salzes wurde in viel Wasser suspendiert und nun von einer Auflösung von schwefelsäurefreiem Brom in Salzsäure zugefügt, bis die Lösung dauernd rotgelb gefärbt erschien, wobei Sorge getragen wurde, dafs stets Brom im Überschufs vorhanden war. Nach dem Wegkochen des überschüssigen Broms wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Es war bei diesem Verfahren einem Verlust an schwefliger Säure vorgebeugt, da die beiden Reaktionen

1. $ZnSO_3 + 2HCl = ZnCl_2 + H_2SO_3$;
2. $H_2SO_3 + H_2O + Br_2 = H_2SO_4 + 2HBr$

unmittelbar nacheinander verlaufen mufsten.

2. Mafsanalytisch: Zur mafsanalytischen Bestimmung der schwefligen Säure diente $^1/_{10}$-Normaljodlösung. Fügt man zu in Wasser suspendiertem Zinksulfit Jodlösung, so tritt im Anfang nur sehr langsam die Bindung des Jodes, bezw. die Entfärbung der erst gebildeten Jodstärke ein, wegen der geringen Löslichkeit des Sulfits in Wasser; im Mafse jedoch, wie sich durch die Reaktion Jodwasserstoffsäure bildet, schreitet die Umsetzung rascher vor, da die entstandene freie Säure ihrerseits lösend auf das noch vorhandene Zinksulfit wirkt:

1. $ZnSO_3 + J_2 + H_2O = ZnSO_4 + 2HJ$;
2. $2HJ + ZnSO_3 = ZnJ_2 + H_2SO_3$;
3. $H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$ u. s. f.

Sehr viel rascher verläuft jedoch die Reaktion, wenn zu der in viel Wasser (auf 0,5 g Substanz etwa 200 bis 250 ccm) verteilten Substanz erst etwas Jodlösung und dann einige Kubikcentimeter verdünnter Salzsäure zugegeben und dann mit Jodlösung austitriert wird.

Nach der Gleichung

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

entspricht $1J = \frac{H_2SO_3}{2}$ also auch $= \frac{SO_3}{2}$ und $\frac{SO_2}{2}$; 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung $= \frac{J}{10000} = \frac{H_2SO_3}{20000}$ oder $\frac{SO_3}{20000}$ und $\frac{SO_2}{20000}$.

Die Berechnung geschah der leichteren Übersichtlichkeit halber auf den hypothetischen Rest der schwefligen Säure SO_3 unter Zugrundelegung der Beziehung

$$1 \text{ ccm } {}^1/_{10}\text{-Normaljodlösung} = \frac{79,86}{20000} = 0,004 \text{ g } SO_3.$$

Analyse der aus verdünnter Lösung bei 2 bis 5° ausgeschiedenen Krystalle. Dieselben erwiesen sich qualitativ frei von Schwefelsäure, da die salzsaure Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum nicht getrübt wurde.

Zinkbestimmung: 0,6350 g Substanz lieferten 0,2805 g ZnO, entsprechend 0,22513 g oder 35,45 Proz. Zn.
Schweflige Säure: 0,5676 g ergaben 0,6942 g $BaSO_4$, entsprechend 0,2383 g oder 41,98 Proz. SO_3.
0,4038 g verbrauchten 42,16 ccm ${}^1/_{10}$-Normaljodlösung = 0,16864 g oder 41,76 Proz. SO_3.
0,4010 g verbrauchten 41,80 ccm ${}^1/_{10}$-Normaljodlösung = 0,16720 g oder 41,69 Proz. SO_3.

Hieraus berechnet sich für Zn und SO_3 das Atomverhältnis 1,04 : 1, woraus zweifellos hervorgeht, dafs das normale Salz $ZnSO_3$ vorlag. Der Rest von 22,74 Proz. als Wasser berechnet, ergiebt 2,413 Moleküle H_2O; der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 100° betrug von 0,4047 g = 0,0964 g oder 23,82 Proz., was mit der für $2^1/_2$ Moleküle Wasser berechneten Menge von 23,65 Proz. sehr gut übereinstimmt. Die qualitative Untersuchung des Rückstandes ergab jedoch, dafs dieses nahe Zusammenfallen der beiden Werte ein mehr zufälliges war, insofern das getrocknete Salz einen Gehalt an Schwefelsäure aufwies, der offenbar von einer tiefer gehenden Zersetzung herrührte, auf deren Natur weiter unten näher eingegangen werden soll.

Die hier gemachte Wahrnehmung, dafs das krystallisierte Salz schon beim Erhitzen auf 100° sein Krystallwasser verliert, steht im Widerspruch mit den Angaben von Heuston und Tichborne, wonach das Zinksulfit nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $ZnSO_3 . 2H_2O$ besitzen soll.

Das aus konzentrierter (normaler) kalter Lösung gefällte Salz wurde zunächst nur durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit, um die beim Auswaschen mit Wasser möglicherweise eintretende Bildung von basischem Salz zu vermeiden.

Zink: 0,7075 g Substanz ergaben 0,2950 g ZnO, entsprechend 0,2368 g oder 33,47 Proz. Zn.
Schweflige Säure: 0,4835 g Substanz verbrauchten 48,9 ccm ${}^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,19568 g oder 40,47 Proz. SO_3.

Aus diesen beiden Bestimmungen berechnet sich das Atomverhältnis $Zn : SO_3 = 1,014 : 1$, wonach der Niederschlag offenbar aus neutralem Zinksulfit, $ZnSO_3$, bestand. Er wurde nun mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und wieder analysiert.

Zink: 0,4930 g Substanz ergaben 0,2345 g ZnO, entsprechend 0,18821 g oder 38,17 Proz. Zn.
Schweflige Säure: 0,4895 g gaben 0,6280 g $BaSO_4$, entsprechend 0,2156 g oder 44,04 Proz. SO_3.
0,3190 g Substanz verbrauchten 35,0 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1400 g oder 43,89 Proz. SO_3.

In dem so gereinigten Salze stellt sich das Atomverhältnis zwischen Zn und SO_3 wie 1,065 : 1, wonach das Salz zum weitaus gröfsten Teile zwar noch aus dem normalen Salze $ZnSO_3$ besteht, dem sich aber schon etwas basisches, durch das Auswaschen entstandenes Salz beigemischt hat.

Die Angaben über den Wassergehalt des normalen Zinksulfits gehen bei den verschiedenen Autoren auseinander; die Mehrzahl derselben nimmt 2 Moleküle H_2O darin an,[1] Rammelsberg[2] $2^1/_2$, Heuston und Tichborne endlich 2 und 3 Moleküle, je nach der Temperatur, bei welcher getrocknet wurde. Von den von mir untersuchten Zinksulfiten entspricht das aus konzentrierterer (normaler) Lösung gefallene mehr der ersten, das aus verdünnter (zehntelnormaler) Lösung abgeschiedene aber der zweiten Formel, so dafs es den Anschein hat, als ob wenigstens diese beiden wirklich bestehen.

$ZnSO_3 . 2H_2O$		Berechnet Proz.	Gefunden Proz.	
Zn	65,1	35,99	38,17	—
SO_3	79,86	44,15	44,04	43,89
$2H_2O$	35,92	19,86	—	—
	180,88	100,00		

$ZnSO_3 . 2^1/_2H_2O$ (= $2ZnSO_3 . 5H_2O$)		Berechnet Proz.	Gefunden Proz.		
Zn	65,1	34,29	35,45	—	—
SO_3	79,86	42,06	41,98	41,76	41,69
$2^1/_2H_2O$	44,90	23,65	23,82	—	—
	189,86	100,00			

Das normale Zinksulfit ist in Wasser nur sehr wenig löslich (nach Heuston und Tichborne nur 0,16 in 100 Wasser); beim Kochen mit Wasser gehen erhebliche Mengen schwefliger Säure weg, während gleichzeitig das basische Salz II gebildet wird.

Basisches Zinksulfit I.

Beim Zusammengiefsen gleicher Volumina siedender Normallösungen von Zinkvitriol und Natriumsulfit (28,7 g $ZnSO_4 . 7H_2O$ und 31,5 g 40proz. Natriumsulfits auf je 100 ccm gelöst) entstand, wie schon oben erwähnt, nach Verlauf kaum einer Minute eine Fällung, welche durch mehrmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser gewaschen, auf dem Saugfilter gesammelt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

---

[1] Muspratt, Lieb. Annalen 50, 283; Fordos und Gélis, Journ. prakt. Chem. 31, 402; Koene, Berz. Jahresb. 24, 162.
[2] Pogg. Annalen 67, 252.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Zink: 0,6325 g lieferten 0,3885 g ZnO, entsprechend 0,31182 g oder 49,30 Proz. Zn.
Schweflige Säure: 0,3030 g ergaben 0,2840 g $BaSO_4$, entsprechend 0,09750 g oder 32,18 Proz. SO_3.
0,3340 g brauchten 27,1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1084 g oder 32,42 Proz. SO_3.

Als Atomverhältnis ergiebt sich hieraus $Zn : SO_3$ wie 1,872 : 1, es liegt also ein annähernd einfach basisches Salz vor. Berechnet man das Zink, soweit es nicht als Sulfit gebunden ist, auf Zinkhydroxyd, den Rest des Salzes aber als Wasser, so ergiebt sich fast genau die Zusammensetzung $8ZnSO_3 . 7Zn(OH)_2 . 7H_2O$.

Eine direkte Wasserbestimmung durch Verbrennen mit Bleichromat lieferte aus 0,5873 g Substanz 0,0655 g oder 11,15 Proz. Wasser.

$8ZnSO_3 . 7Zn(OH)_2 . 7H_2O$		Berechnet Proz.	Gefunden Proz.	
15Zn	976,5	49,27	49,30	—
$8SO_3$	638,88	32,34	32,18	32,42
$14H_2O$	251,44	12,73	11,15	—
70	111,72	5,66	—	—
	1978,54	100,00		

Die Bildung eines basischen Salzes verriet sich bei der Darstellung leicht dadurch, dafs die gemischten Lösungen beider Komponenten stark saure Reaktion und den Geruch nach schwefliger Säure annahmen. Aus der heifsen Mutterlauge schieden sich beim Erkalten einige Krystalle von normalem Zinksulfit ab, welche offenbar der lösenden Wirkung der frei gewordenen Säure auf einen Teil des basischen Sulfits ihre Entstehung verdankten.

Die Darstellung wurde ferner dahin abgeändert, dafs auf 1 Molekül Zinksulfat 2 Moleküle Natriumsulfit und beide in doppelt normaler Lösung zur Anwendung kamen; auch hier schied sich nach kurzer Zeit aus dem heifsen Gemisch ein reichlicher Niederschlag aus. Die Analyse desselben ergab:

Zink. 0,5013 g lieferten 0,3038 g ZnO = 0,2438 g oder 48,64 Proz. Zn.
Schweflige Säure. 0,5013 g verbrauchten 43,7 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1748 g oder 34,85 Proz. SO_3.
0,4075 g = 35,4 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1416 g oder 34,77 Proz. SO_3.
0,4055 g = 35,4 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1416 g oder 34,92 Proz. SO_3.

Hier stellt sich das Atomverhältnis zwischen Zink und schwefliger Säure wie 1,712:1, das Salz ist demnach weniger basisch als jenes der ersten Darstellung. Es deutet dies darauf hin, dafs mit der Konzentration, also der Wassermenge, die Zusammensetzung des Salzes etwas variiert, und zwar in der Richtung, dafs mit zunehmender Verdünnung das Produkt basischer wird.

Angesichts dieser Veränderlichkeit, je nach den Versuchsbedingungen, ist es wohl gestattet, für die Zusammensetzung des Salzes an Stelle der Formel $8ZnSO_3 . 7Zn(OH)_2 . 7H_2O$ die einfachere $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$ zu setzen, wobei allerdings zunächst unentschieden gelassen werden muſs, ob ein wirkliches Doppelsalz dieser Formel vorliegt oder eine Mischung des normalen Sulfits mit dem unten zu besprechenden basischen Sulfite II.

$$ZnSO_3 . 2H_2O + 2ZnSO_3 . 3Zn(OH)_2 = 3[ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . {}^2/_3H_2O].$$

Gegen die letztere Auffassung spricht die Beobachtung, daſs das Wasser dieser Verbindung auch bei 100° noch nicht entweicht, während es von dem normalen Sulfite bei dieser Temperatur leicht abgegeben wird.

Gegenüber der berechneten Zusammensetzung des Doppelsalzes $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$ zeigen die gefundenen Werte einen Mindergehalt an Zink und einen Mehrgehalt an schwefliger Säure, was sich durch einen Gehalt des Salzes an normalem Sulfit erklären läſst.

	Berechnet für $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$:		Gefunden:					
			I			II		
	Proz.	Proz.	Proz.			Proz.		
2Zn	130,2	49,70	—	49,30	—	48,64	—	
SO_3	79,86	30,49	32,42	32,18	34,85	34,77	34,92	
2OH	33,92	12,95	—	—	—	—	—	
H_2O	17,96	6,86	—	5,58	—	—	—	
	261,94	100,00						

Basisches Zinksulfit II.

Beim Zusammenmischen zehntelnormaler Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfit bei mittlerer Zimmertemperatur entstand, wie schon oben bei der Darstellung des normalen Salzes erwähnt wurde, ein voluminöser, leichter Niederschlag, der nach mehrmaligem Dekantieren mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter gesammelt und so lange gewaschen wurde, bis das mit Salzsäure angesäuerte Waschwasser sich auf Zusatz von Chlorbaryum nicht mehr trübte. Der über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Niederschlag wurde analysiert.

Zink: 0,5449 g ergaben 0,3730 g ZnO, entsprechend 0,29938 g oder 54,94 Proz. Zn.

Schweflige Säure: 0,4030 g ergaben 0,3040 g $BaSO_4$, entsprechend 0,10437 g oder 25,90 Proz. SO_3; 0,8260 g brauchten 52,9 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,2116 g oder 25,60 Proz. SO_3.

0,4030 g brauchten 25,75 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,10296 g oder 25,55 Proz. SO_3.

Hieraus berechnet sich das Atomverhältnis zwischen Zink und schwefliger Säure wie 2,602 : 1, es lag demnach ein stark basisches Salz, und nicht, wie zunächst zu erwarten war, das normale Sulfit vor.

Aus der von diesem Niederschlage abfiltrierten Lösung schied sich beim Sieden noch eine geringe Menge eines Niederschlags aus, der gleichfalls gewaschen und untersucht wurde. Die Analyse ergab:

Zink: 0,4100 g Substanz lieferten 0,2815 g ZnO, entsprechend 0,2259 g oder 55,11 Proz. Zn.
Schweflige Säure: 0,4100 g brauchten 26,6 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1064 g oder 25,95 Pro. SO_3.
0,5012 g lieferten 0,3787 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1300 g oder 25,94 Proz. SO_3.

Das durch Kochen aus der Mutterlauge gefällte Salz ist mithin identisch mit dem aus der kalten Lösung erhaltenen.

Wie ferner schon oben erwähnt wurde, lieferten die gemischten Zehntelnormallösungen von Zinkvitriol und Natriumsulfit beim längeren Stehen in sehr niederer Temperatur Krystalle von normalem Zinksulfit, die überstehende Flüssigkeit aber beim Sieden einen reichlichen Niederschlag. Dieser wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen und zunächst im Vakuum, dann bei 100° getrocknet. Die Analyse desselben ergab:

Zink: 0,4043 g Substanz lieferten 0,2800 g ZnO, entsprechend 0,22473 g oder 55,58 Proz. Zn.
Schweflige Säure: 0,5002 g ergaben 0,3805 g $BaSO_4$, entsprechend 0,13046 g oder 26,06 Proz. SO_3.
0,4028 g brauchten 25,9 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1036 g oder 25,71 Proz. SO_3.
0,3020 g brauchten 19,25 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,7700 g oder 25,50 Proz. SO_3.

Das Salz besitzt somit die gleiche Zusammensetzung wie die Produkte der beiden anderen Darstellungen. Dies legte den Gedanken nahe, dafs in ihm überhaupt das Endprodukt der Einwirkung von Wasser auf Zinksulfit vorliegt. War diese Annahme richtig, so mufste das gleiche Salz beim Behandeln des normalen Zinksulfits wie auch des basischen Zinksulfits I mit viel Wasser entstehen. Der Versuch bestätigte dies vollständig.

Das aus konzentrierter Lösung in der Kälte gefällte normale Sulfit wurde etwa eine halbe Stunde lang mit der 250fachen Menge Wasser gekocht, ausgewaschen und getrocknet.

Schweflige Säure: 0,5790 g Substanz brauchten 38,5 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1540 g oder 26,57 Proz. SO_3.
0,4970 g brauchten 32,9 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1316 g oder 26,48 Proz. SO_3.

Ebenso lieferte das aus heifser, normaler Lösung gefällte basische Salz I bei halbstündigem Sieden mit der etwa 200fachen Menge Wasser das basische Salz II, wie die nachstehenden Bestimmungen zeigen.

Schweflige Säure: 0,4098 g brauchten 26,6 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1064 g oder 25,96 Proz. SO_3.
0,4082 g brauchten 26,5 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, entsprechend 0,1060 g oder 25,99 Proz. SO_3.

Die verschiedenen Analysen dieses Salzes hatten also ergeben:

Zink: 54,94, 55,11, 55,58 Proz.; Mittel (aus Salz von drei verschiedenen Darstellungen) 55,21 Proz.

Schweflige Säure: 25,90, 25.60, 25,55, 25,95, 25,94, 26,06 25,71, 25,50, 26,57, 26,48, 25,99, 25,96; Mittel aus 12 Bestimmungen mit Material von fünf verschiedenen Darstellungen 25,93 Proz.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel des Salzes $5\,ZnSO_3 . 8\,Zn(OH)_2$, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

$5ZnSO_3 . 8Zn(OH)_2$		Berechnet: Proz.	Gefunden: Proz.
13Zn	846,30	55,79	55,21
$5SO_3$	399,30	26,32	25,93
16OH	271,36	17,89	—
	1516,96	100,00	—

Die bemerkenswerte Übereinstimmung der Präparate verschiedener Darstellungsverfahren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung weist darauf hin, dafs hier in der That ein bestimmtes Doppelsalz vorliegt. Vielleicht ist es erlaubt, statt der obigen, etwas komplizierten Formel die einfachere $2\,ZnSO_3 . 3\,Zn(OH)_2$ zu setzen. Dieselbe würde verlangen:

$2ZnSO_3 . 3Zn(OH)_2$		Berechnet: Proz.	Gefunden: Proz.
5Zn	325,5	55,45	55,21
$2SO_3$	159,72	27,21	25,93
6OH	101,76	17,34	—
	586,98	100,00	—

Das basische Zinksulfit II würde dann dem gewöhnlichen basischen Zinkkarbonat, $2\,ZnCO_3 . 3\,Zn(OH)_2$, entsprechen, wie ja auch in der Bildungsweise und dem Verhalten dieser Zinksulfite die Analogie mit den Zinkkarbonaten unverkennbar hervortritt.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Werden Zinksulfat und Natriumsulfit in molekularem Verhältnis in konzentrierter (normaler) Lösung in der Kälte zusammengebracht, so fällt nach etwa 15 bis 20 Minuten das normale Zinksulfit, $ZnSO_3 . 2H_2O$ (vielleicht auch $2^1/_2H_2O$) aus. Die gleiche Verbindung scheidet sich bei sehr niederer Temperatur aus einem Gemisch der verdünnten (zehntelnormalen) Lösungen der beiden Salze in Krystallkörnern aus, jedoch erst nach längerer Zeit.

2. Werden die konzentrierten (normalen) Lösungen der beiden Salze heifs zusammengegossen, so fällt nach wenigen Augenblicken ein dichter Niederschlag eines basischen Salzes, welches annähernd der Formel $ZnSO_3 . Zn(OH)_2 . H_2O$ (genauer $8ZnSO_3 . 7Zn(OH)_2 . 7H_2O$) entspricht.

3. Beim Zusammenbringen von Zinksulfat und Natriumsulfit in verdünnter (zehntelnormaler) Lösung bei mittlerer Temperatur oder in

der Wärme, beim Erhitzen verdünnter Zinksulfitlösungen für sich oder beim Verdünnen konzentrierter mit viel Wasser fällt ein sehr voluminöser Niederschlag des basischen Zinksulfits, $2ZnSO_3 . 3Zn(OH)_2$ (genauer $5ZnSO_3 . 8Zn(OH)_2$), das dem gewöhnlichen basischen Zinkkarbonat. $2ZnCO_3 . 3Zn(OH)_2$ entspricht. In das gleiche basische Salz werden das normale und das einfach basische Zinksulfit beim andauernden Kochen mit Wasser übergeführt.

Bestimmung des Zinksulfits in Verbandstoffen.

Als Träger des Zinksulfits für Verbandzwecke hat bis jetzt wohl nur die Verbandgaze Verwendung gefunden. Dieselbe kann je nach der Bereitungsweise die eine oder die andere der oben beschriebenen Verbindungen enthalten. Wenn nach der Vorschrift von Heuston und Tichborne die Gaze mit der Mischung der heifsen konzentrierten Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfit getränkt und dann zwischen geheizten Walzen durchgezogen wird, so enthält sie wohl vorzugsweise das einfach basische Salz I, durch geeignete Abänderung des Verfahrens läfst sich jedoch auch das anderthalbfach basische Sulfit II auf der Faser erzeugen. Welche dieser Verbindungen in einer fertigen Gaze enthalten ist, läfst sich natürlich nur entscheiden, wenn sowohl die schweflige Säure, als das Zink in derselben bestimmt worden sind, was im wesentlichen in der oben beschriebenen Weise auszuführen wäre. Für die meisten Zwecke dürfte es aber genügen, die Menge der schwefligen Säure in dem Verbandstoffe zu ermitteln.

Es geschieht dies am einfachsten und mit genügender Genauigkeit in der Weise, dafs ein nicht zu kleines Stück der Gaze abgemessen oder abgewogen wird, je nachdem der Gehalt auf die Fläche oder das Gewicht des Verbandstoffes bezogen werden soll. Die in fingerlange Streifen zerschnittene Probe wird in ein geräumiges Becherglas gebracht, mit etwa 200 bis 250 ccm Wasser übergossen, klare, dünne Stärkelösung oder auch Jodzinkstärkelösung als Indikator zugefügt und nun, nach Zugabe einiger Kubikcentimeter verdünnter Salzsäure, mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung auf Blaufärbung titriert. Die Bindung des Jodes erfolgt beim Umrühren der Zeugstreifen mit dem Glasstabe stets rasch, solange noch schweflige Säure zugegen ist, und der Endpunkt der Reaktion läfst sich sehr scharf erkennen.

Unbedingt nötig ist, wie schon früher erwähnt, der Säurezusatz nicht, da die zunächst nur in sehr geringer Menge bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoffsäure lösend auf die Zinksulfite wirkt und so der Prozefs eine wachsende Beschleunigung erfährt:

1. $ZnSO_3 + H_2O + 2J = ZnSO_4 + 2HJ$;
2. $ZnSO_3 + 2HJ = ZnJ_2 + H_2SO_3$;

doch verläuft auf Zugabe von Salzsäure der Vorgang erheblich rascher.

Der Berechnung ist zu Grunde zu legen, dafs je 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung 0,0032 g SO_2 entspricht, nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ,$$

mithin $J = \frac{SO_2}{2}$, und da 1 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung $\frac{J}{10000}$ enthält, so entspricht dies $\frac{SO_2}{2.10000} = \frac{63,9}{20000} = 0,003195$ oder rund 0,0032 g.

Die Probenahme geschieht wohl am sichersten in der Weise, dafs man von verschiedenen Stellen der Gaze gröfsere Stücke abmifst und abschneidet und diese wägt, um so das Verhältnis zwischen Fläche und Gewicht festzustellen; von diesen Proben werden schmalere Streifen abgeschnitten, gemischt, zusammen gewogen und untersucht.

Nachstehend gebe ich die Resultate der Untersuchung zweier von mir dargestellter Zinksulfitgazen.

1. Von drei verschiedenen Stellen Proben entnommen: 1000 qcm wogen 70 g. Von den zerschnittenen Proben wurden 0,7 g, entsprechend 100 qcm Gaze, abgewogen, mit $^1/_4$ Liter Wasser übergossen, Jodzinkstärke und 2 ccm verdünnte Salzsäure zugefügt und $^1/_{10}$-Normaljodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zugegeben.

Verbraucht wurden in drei auf einander folgenden Versuchen[1]

für Probe 1	19,2 ccm	$^1/_{10}$-Normaljodlösung
für Probe 2	16,0 „	„
für Probe 3	16,4 „	„
Mittel	17,2 ccm	$^1/_{10}$-Normaljodlösung.

Die Gaze enthielt mithin $17,2 \times 0,0032 = 0,05504$ Schwefligsäureanhydrid auf 100 qcm oder 0.7 g, also 5,504 g auf 1 qm oder 7,86 g in 100 g der Gase. Da das Gewicht eines Liters Schwefeldioxyd 2,862 g beträgt, so würde 1 qm dieser Gaze annähernd 2 l, und 100 g (= 14 286 qcm) 2,7 l desselben enthalten.

2. Von einem Stück von 50 cm Breite wurden 20 cm abgemessen: die abgeschnittene Probe von $50 \times 20 = 1000$ qcm Flächeninhalt wog 4,2 g. Von verschiedenen Stellen wurden Streifen abgeschnitten, gemischt und auf einer feineren Handwage 0.5 g abgewogen.

Diese brauchten, wie oben untersucht, 24,1 ccm $^1/_{10}$ Normaljodlösung, enthielten mithin $24.1 \times 0,0032 = 0,07712$ g SO_2. Es entspricht dies einem Gehalt von 15,424 g in 100 Gewichtsteilen oder 6,48 g im Quadratmeter (= 42 g).

Die Division dieser Zahlen durch das Gewicht eines Liters Schwefeldioxyd 2,862 g ergiebt die Menge des in der Gaze enthaltenen Schwefligsäureanhydrids:

$$\frac{15,424}{2,862} = 5,39 \text{ l in 100 g oder } \frac{6,48}{2,862} = 2,26 \text{ l im Quadratmeter.}$$

Die imprägnierte Verbandgaze sowohl, als die verschiedenen Zinksulfite selbst, halten sich in trockenem Zustande an der Luft monatelang unverändert. Beim Trocknen der feuchten Niederschläge in der Wärme kann unter Bildung basischer Verbindungen Abspaltung von

[1] Die Proben wurden hier getrennt untersucht, um ein Urteil über den Grad der Gleichmäfsigkeit der Imprägnierung zu gewinnen.

schwefliger Säure und sekundär Bildung von Schwefelsäure bezw. Sulfat eintreten.

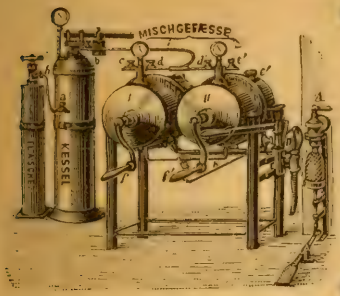
Über die zweckmäfsigste Art der Imprägnierung der Gaze, namentlich hinsichtlich der Stärke der Sättigung, sowie der chemischen Form des Zinksulfits sind noch Erfahrungen am Krankenbett zu sammeln, wie ja auch über die Wirkung und den Wert des Zinksulfits als Antisepticum zur Zeit ein endgültiges Urteil noch nicht gefällt werden kann. Zum Schlusse möchte ich noch hervorheben, dafs ich Herrn Professor Dr. P. Bruns für die erste Mitteilung der Abhandlung von Heuston und Tichborne sowie für die Überlassung von Sulfitgaze, Herrn stud. Schliemann aber für seine Mitwirkung bei einigen Versuchen und Analysen zu Dank verpflichtet bin.

Tübingen, den 29. Mai 1891.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.



E. ALISCH & Co.

Hofkupferschmiede,

BERLIN, Lindenstr. 20/21

empfiehlt

Mineralwasser-Apparate

mit Verwendung flüssiger Kohlensäure

von 200—2000 Mk. [3]

Verlag von August Hirschwald
in Berlin.

Soeben erschien: [15]

Lehrbuch
der
organischen Chemie
für Mediciner
von
Dr. Theod. Weyl.

1891. gr. 8. Mit 11 Holzschn. 13 M.

[8] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei M 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel
für ganz gesetzmässigen
Handverkauf liefert
Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in **Edenkoben.**

Archiv der Pharmacie
(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a. Harz. [5]

von PONCET Glashütten-Werke
BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.
Fabrik und Lager
sämmtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefäfse. [7]
Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Abonnements-Einladung.

Wir ersuchen ergebenst, das **Abonnement** auf die **Apotheker-Zeitung,** welches mit Ende d. M. abläuft, auf das zweite Halbjahr 1891 rechtzeitig erneuern zu wollen, damit in der Zustellung keine Unterbrechung eintritt. Die

Apotheker-Zeitung.

mit Beiblatt

Repertorium der Pharmacie

(Organ des Deutschen Apotheker-Vereins)

erscheint wöchentlich zweimal. Die **Apotheker-Zeitung** bietet ihren Lesern, unterstützt von einer grossen Anzahl **hervorragender Fachgenossen,** nicht nur stets die **neuesten** und **zuverlässigsten Nachrichten,** sowie **orientirende Aufsätze** aus dem Gebiete der **Standesinteressen,** sondern auch neben **reichhaltigsten wissenschaftlichen Mittheilungen**

——— gediegene Originalarbeiten ———

aus den

ersten Kreisen der pharmaceutischen Wissenschaft.

Abonnementspreis für das Halbjahr Mk. 1,—

auch für Nichtmitglieder,

bei allen Postanstalten (Zeitungspreisliste No. 576) und Buchhandlungen.

Den **Mitgliedern des Deutschen Apotheker-Vereins** wird der Abonnementsbetrag bei der Zahlung des Jahresbeitrags in Anrechnung gebracht, sonach erhalten die Vereinsmitglieder die Vereinszeitung **kostenlos.**

Postabonnements

auf das erste Halbjahr 1891 werden noch angenommen und die bereits erschienenen Nummern auf Wunsch nachgeliefert. Probenummern stehen kostenfrei zu Diensten.

Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Bestellzettel für das zweite Halbjahr 1891 liegt diesem Heft bei.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 5.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 24. Juli

INHALT.

Seite

Willy Kinzel, Über einige Oxydationsprodukte des Para-Phenetidins (p-Amidophenetols oder p-Amidophenol-äthyläthers) 329

Ulrich Eckart, Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöles 355

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

Karl Kresling, Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von *Pinus sylvestris* 389

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Dorpat.)

Eingegangene Beiträge.

P. R. Liechti, Studien über die Fruchtschalen von *Garcinia Mangostana.*

C. Böttinger, Über einige Abkömmlinge des Tannins.

H. Beckurts, Zur Kenntnis des Anemonins.

H. Beckurts und **P. Nehring,** Chemische Untersuchung der Angusturarinde, der Rinde von *Cusparia trifoliata Engler.*

H. Beckurts und **W. Brüche,** Experimentelle Untersuchungen über die Wertbestimmung der Harze und Balsame.

R. Otto und **H. Beckurts,** Zur Frage nach dem Wesen der Grünfärbung von Gurken in kupfernen Gefäfsen.

R. Otto, Ein Doppelsalz von Brommagnesium und Bromblei.

(Geschlossen den 18. VII. 1891.)

ARCHIV DER PHARMACIE.

229. Band, 5. Heft.

Über einige Oxydationsprodukte des Para-Phenetidins (p-Amidophenetols oder p-Amidophenoläthyläthers).

Von Dr. Willy Kinzel.

(Eingegangen den 28. V. 1891.)

Arbeiten über die Prüfung des Phenacetins führten zu dem Gedanken, den roten Farbstoff, welcher aus ersterem nach Abspaltung der Acetylgruppe durch Oxydation entsteht, und daran anschliefsend auch etwaige andere Oxydationsprodukte des p-Amidophenetols zu isolieren. Es lag dabei die Absicht zu Grunde, einerseits genaueren Aufschlufs über die rote Farbenreaktion des p-Amidophenetols mit Oxydationsmitteln zu erhalten, andererseits die bei der Rektifikation desselben entstehenden amorphen, harzartigen Produkte ihrer Natur nach kennen zu lernen, um an der Hand dieser Kenntnis den durch die Bildung dieser Harze bedingten Verlust an Amid im Grofsbetriebe möglichst einzuschränken.

Zunächst wurde bei den Vorversuchen die Oxydation des freien p-Amidophenetols mit Kaliumpermanganat versucht und dabei, je nach obwaltender Temperatur, wechselnde Gemische stickstoffhaltiger Körper erhalten. Auch Entwickelung von Kohlensäure, unter starkem Chinongeruch, sowie — stets von Anfang der Oxydation an — Ammoniakentwickelung wurde beobachtet. Die erhaltenen Farbstoffgemische — als solche wurden sie bei fraktionierter Sublimation bald erkannt — gaben mit konzentrierter Schwefelsäure charakteristische Färbungen, und zwar bei Vorwalten des roten Farbstoffes eine indigoblaue, jedoch oft bald verschwindende, bei Vorwalten eines gelben eine mehr ins Rote spielende Färbung. Bei diesen Vorversuchen konnte nur eine geringe Menge eines gelben Körpers anscheinend ziemlich rein erhalten werden — gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119°. Da der Körper auch in seinen sonstigen Eigenschaften — Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, Sublimier-

barkeit, Löslichkeit — mit dem erwarteten p-Äthoxychinon übereinstimmte, so verfiel ich nur zu leicht in den Irrtum, denselben für ein solches Chinon zu halten. In den kleinen Mengen des Körpers nämlich, welche zunächst nur erhalten wurden, war der Stickstoff bei der grofsen Flüchtigkeit des Körpers übersehen worden, indem im günstigsten Falle nur Reaktionen erhalten wurden, welche auf Spuren von Stickstoff, aus Verunreinigungen stammend, deuteten.

Der Körper sublimierte gegen 230°, während erst bei 250° ungefähr die rotbraunen Nadeln des Farbstoffes auftraten. Aufserdem schienen noch amorphe Farbstoffe vorhanden zu sein, welche schon bei 250° vollkommen verkohlten. Erst spätere Versuche lehrten, dafs der Schmelzpunkt des gelben Körpers bedeutend höher liege, und dafs nur der unreine — gleichwohl schon scharfe Elementaranalysen gebende — Körper einen oft scheinbar ziemlich konstanten, nahezu um 40° niedrigeren Schmelzpunkt wie der reine, zeigte.

Da nun die Entstehung des zugehörigen Chinons ganz meinen ersten Erwartungen entsprach, so glaubte ich, vorläufig über den Oxydationsprozefs für meinen damaligen Zweck genügend unterrichtet zu sein, indem ich die erwähnte rote Farbenreaktion auf die Bildung kleiner Mengen von Farbstoffen schob.

I. Rotbrauner Farbstoff.

Nach der neueren Mitteilung von Seidel[1] über das Triphendioxazin, Oxydationsprodukt des Orthoamidophenols, wurde, da gewisse Eigenschaften des krystallisierten braunen Farbstoffes vermuten liefsen, einen zu derselben Reihe gehörigen Körper gefunden zu haben, versucht, denselben vermittelst anderer Oxydationsmittel in gröfserem Mafsstabe darzustellen. Um ein ganz zuverlässiges Präparat zu erhalten, wurde das zu Gebote stehende p-Amidophenetol mehrfach aus dem Paraffinbade im Wasserstoffstrome rektifiziert, bis ein vollständig farb- und geruchloses, konstant siedendes Präparat erhalten wurde.

Das spez. Gewicht des reinen Körpers ist 1,0613 bei 15° und der Siedepunkt 254,2° bis 254,7° (korr.) bei 760 mm Druck. Über diesen Siedepunkt finden sich, nebenbei bemerkt, verschiedene Angaben. Liebermann und Kostanecki gaben 253° an,[2] während von anderer

[1] Ber. d. d. Chem. Ges., Jahrg. XXIII, S. 182.
[2] Ber. d. d. Chem. Ges. XVII (1884).

Seite[1] 242,5° notiert wird. Die letzte Angabe erlangt nur eine Erklärung, wenn man den Siedepunkt, wie bei leichtsiedenden Substanzen üblich, in kurzhalsigem Siedeköllbchen bestimmt. Die wirkliche Temperatur des Dampfes jedoch, in langhalsigem Siedekolben bei Anwendung eines abgekürzten Thermometers gemessen, entspricht genau der obigen Angabe.

Da sich das erhaltene farblose p-Amidophenetol äufserst leicht, auch in ganz gefüllten, noch warm geschlossenen Gefäfsen, braun färbte, so versuchte ich, bei der offenbar leichten Oxydierbarkeit desselben durch den Sauerstoff der Luft, die Oxydation lediglich durch letzteren zu bewirken. Dies konnte unbedenklich ohne Entfernung der Kohlensäure geschehen, da das Phenetol kein kohlensaures Salz zu bilden vermag.

62,0 g p-Amidophenetol, in 65,4 g Salzsäure (26 proz.) und ca. 300,0 ccm Wasser gelöst, wurden zu diesem Zwecke zwei Tage lang der Wirkung eines lebhaften Luftstromes bei 95° am Rückflufskühler ausgesetzt. Die anfangs schwach gelbliche Flüssigkeit färbte sich dabei tief rotbraun unter allmählicher Abscheidung eines schwärzlich-braunen Pulvers, dessen Menge jedoch im trockenen Zustande nur etwa 2,0 g betrug. Dieses Pulver war zum Teil in braunroten Nadeln unzersetzt sublimierbar, welche sich, wie das Rohprodukt selbst, in konzentrierten Mineralsäuren mit tiefblauer, wochenlang beständiger Farbe lösten.

Da jedoch trotz der langen Einwirkung der Luft die gröfste Menge des Phenetols noch unverändert in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden war, so wurde die weitere Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd versucht. Zu dem Filtrat vom ausgeschiedenen Farbstoff wurden daher zunächst 500,0 g 3 proz. Wasserstoffsuperoxyds gefügt und die Mischung bis 100° erhitzt. Es schied sich dabei eine bedeutendere Menge von Farbstoff nach zweitägigem Stehen aus, mehr noch beim Eindampfen bis auf etwa 150 ccm und abermaligem Eindampfen dieses Restes nach weiterem Zusatz von 250,0 g Wasserstoffsuperoxyd. Im ganzen wurden 54,0 g Rohprodukt erhalten. Bei Sublimationsversuchen zeigte sich, dafs die heller gefärbten, bei 100° nicht erweichenden Produkte reichlichere, wenn auch relativ äufserst geringe Mengen des Farbstoffes lieferten als die dunkler gefärbten Oxydationsmassen, während dabei der gröfste Teil zugleich mit den amorphen Stoffen verkohlte. Der rotbraune Farbstoff sublimierte, ohne vorher zu schmelzen, bei 250° bis 257°.

[1] Pharm. Centralh. 1890 No. 6, S. 66.

Die erhaltenen Krystalle waren durch vereinzelte Tafeln des gelben, schon früher beobachteten Körpers verunreinigt. Da nun die erhaltenen Mengen des sublimierten Farbstoffes für eine Untersuchung durchaus unzureichend waren, durch Oxydation mit einem gröfseren Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd aber kein für die Sublimation geeigneteres Rohprodukt erzielt werden konnte, so wurde versucht, das zuerst erhaltene Rohprodukt durch Lösungsmittel zu reinigen.

Bei Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd entstanden immer harzige, unter 100° pflasterartig erweichende, in der Kälte spröde Massen, ganz ähnlich den Rückständen von der Phenetoldestillation, welche zum Unterschiede von den farbstoffreicheren Oxydationsprodukten mit Schwefelsäure eine sehr wenig intensive violette Reaktion gaben. Durch zahlreiche Versuche zeigte sich, dafs die rein blaue, sehr beständige Färbung mit Schwefelsäure ein gutes Merkmal für die annähernde Reinheit des gesuchten Farbstoffes sei. Weniger reine Produkte lieferten zwar rein blaue schwefelsaure Lösungen, die sich indes an der Luft bald entfärbten. Die tiefblauen Lösungen des reineren Farbstoffes wurden auf Wasserzusatz gelbrot, unter allmählicher Abscheidung des anscheinend unveränderten Körpers. Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Lösung reinerer Präparate in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser ein für die Sublimation geeigneteres Produkt zu erzielen, jedoch mit negativem Erfolge. Unter diesen Umständen wurde die Sublimation zunächst aufgegeben und die Reinigung des Rohproduktes durch andere Lösungsmittel versucht. Chloroform löste alles am leichtesten, Benzol, Toluol, Xylol am schwersten die amorphen Produkte. Am geeignetsten zur Trennung der Körper erwies sich Xylol.

Nachdem jedoch auch letzteres Lösungsmittel nicht recht zum Ziele führte, versuchte ich, die Lösungen in Chloroform durch allmählichen Xylolzusatz zu reinigen. Es fielen dabei zunächst nur amorphe Produkte aus, schliefslich aber bei einem Zusatz von 10 Teilen Xylol auf 1 Teil Chloroform ein schon ziemlich reines, lockeres, hellbraunes, krystallinisches Pulver, geeignet zur Sublimation.

Da indes auch auf diesem an und für sich brauchbaren Wege die Ausbeute eine zu geringe war, wurde versucht, auf andere Weise ein von amorphen Stoffen und Chinon möglichst freies Rohprodukt zu erlangen. Es war augenscheinlich, dafs der in höheren Temperaturen leicht verkohlende amorphe Stoff bei der Sublimation die krystallisierte Substanz schmelzend und bald verkohlend umschlofs und so die Aus-

beuten auf ein Minimum beschränkt wurden. Auch durch Mischen der Sublimationsmassen mit Quarzsand oder Eisenpulver liefs sich dieser Übelstand nicht beseitigen.

Ich hoffte nun zunächst, aus Rückständen von der Phenetoldestillation, die den schwärzeren Oxydationsmassen in ihrem Verhalten nicht unähnlich sahen, ein ausgiebigeres und billigeres Material für die Reindarstellung des Farbstoffes mittels Chloroform und Xylol zu gewinnen. Durch die Güte des Herrn Dr. Scholvien zu Grünau, Filialfabrik von J. D. Riedel, wurden mir gröfsere Posten dieses Materials zur Verfügung gestellt. Es waren dies Massen, aus denen sich durch Auskochen mit Salzsäure kein Phenetol mehr gewinnen liefs, mit Salzen verunreinigte Oxydationsprodukte des Phenetols. Dieselben wurden durch Auflösen in Äther — rubinrote Lösung — Abdestillieren und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser von Salzen befreit und ähnlich wie oben weiterbehandelt. Dabei ergab sich jedoch, dafs diese Massen vorwiegend höhere amorphe Oxydationsprodukte enthielten neben ganz verschwindenden Mengen des krystallisierten Farbstoffes. Auch aus grofsen Mengen von Material liefs sich eine entsprechende Ausbeute nicht erzielen.

Nach vorstehenden, wenig ermutigenden Resultaten wurde die Oxydation mit Kaliumdichromat in schwach saurer Lösung versucht, unter der Annahme, dafs sich ein dem Triphendioxazin analoger Körper bilde, etwa nach der Gleichung:

$$\underset{411}{3C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl} + \underset{295}{K_2Cr_2O_7} + 6HCl = C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2 + Cr_2Cl_6 + 2KCl + 8H_2O + NH_4Cl.$$

Nach Mafsgabe letzter Gleichung wurde eine Lösung von 41,1 g p-Amidophenetol mit 131,5 g Salzsäure von 25 Proz. zu ungefähr 600 ccm verdünnt und bei 10° bis 15° in eine Lösung von 29,5 g Kaliumdichromat zu 800 ccm Wasser eingegossen. Es resultierte eine tiefpurpurrote Flüssigkeit, aus der sich gleichzeitig eine kantharidengrüne, glänzende, krystallinische Masse ausschied — etwa 30,0 g. Dieselbe löst sich bis auf Spuren in Alkohol mit tiefblauer, schwerer in Äther mit roter Farbe. Nach dem raschen Abwaschen mit Äther zeigte die Masse noch feucht einen schön grünen Glanz, der jedoch bald, ebenso wie der Salzsäuregehalt, selbst bei vorsichtigem Trocknen, ganz verschwand. Aufser der anfangs vielleicht vorhandenen Chlor-

verbindung des Farbstoffes bestand diese Masse jedenfalls quantitativ aus einer Chromverbindung des Farbstoffes.

Die Analyse ergab 19,2 Proz. Chromoxyd in der bei 100° getrockneten Masse. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab der Körper dieselbe tiefblaue Lösung wie auch der reine Farbstoff. Während er sich anfangs mit tiefblauer Farbe in Alkohol löste, war die Farbe der Lösung des getrockneten Körpers eine bräunlich-rote. Durch Kohlensäure konnte das Chrom aus einer solchen mit etwas Wasser verdünnten Lösung nicht ausgefällt werden. Beim Erhitzen zerlegte sich die Verbindung nicht, es konnte daher auch durch Sublimation nicht der Farbstoff vom Chromoxyd getrennt werden. Dagegen beim Erhitzen mit metallischem Natrium entwickelten sich reichlich die roten Dämpfe des Farbstoffes. Mit Platinchlorid entstand in der Lösung des Körpers ein aus hexagonalen Krystallen bestehender, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht konstant bleibender Niederschlag.

Um einen ungefähren Anhalt für den Kohlenstoffgehalt der etwaigen reinen Verbindung zu bekommen, wurde eine Verbrennung vorgenommen.

0,3302 g lieferten 0,1684 g Wasser und 0,6662 g Kohlensäure.

$$\left.\begin{array}{l} H = 7{,}02 \text{ Proz.} \\ C = 68{,}10 \quad \text{„} \end{array}\right\} \text{ nach Abzug von 19,2 Proz. } Cr_2O_3.$$

Da sich weder aus der Chromverbindung, noch, wie weitere Versuche zeigten, aus der restierenden Oxydationsflüssigkeit nach mannigfachen Methoden ein zur Sublimation geeignetes Präparat erzielen liefs, so griff ich zurück zur Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, aber mit geringerem Salzsäurezusatz. Indessen behielt ich die Chromverbindung als geeignet, um Aufschlufs über die Natur des Stoffes zu geben, im Auge.

Da die bei der Oxydation freiwerdende Salzsäure vielleicht fördernd auf eine weitergehende Oxydation wirkte, so wurde versucht, nur so viel Säure zuzusetzen, als schliefslich zur Bindung des freiwerdenden Ammoniaks nötig gewesen wäre:

$$\underset{411}{3C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} + \underset{201}{6H_2O_2} + HCl = C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2 + NH_4Cl + 10H_2O.$$

41,1 g p-Amidophenetol wurden daher mit 14,6 g Salzsäure (25 proz.) und 700,0 g Wasserstoffsuperoxyd (3 proz.) im Wasserbad unter beständigem Umrühren bis auf ein Fünftel eingedampft, wobei sich zunächst bei fortschreitender Oxydation das Phenetol löste, später aber Oxydations-

produkte harzartig sich ausschieden. Nochmalige Zugabe von 100 g Wasserstoffsuperoxyd und erneutes Eindampfen ergab einen in der Wärme pflasterartig weichen, in der Kälte spröden Niederschlag. Bei versuchter Sublimation blähte sich derselbe stark auf und gab keine Spur sublimierenden Farbstoffes.

Da aus diesen Versuchen hervorging, dafs eine zu geringe Säuremenge die weitergehende Oxydation befördere, so wurde bei den weiteren Arbeiten die flüchtige Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt und die Oxydation des p-Amidophenetolsulfats in stark sauerer Lösung vorgenommen.

41,1 Amidophenetol wurden mit 83,0 konzentrierter Schwefelsäure und 500,0 ccm Wasser heifs gelöst und mit 680,0 g 3proz. Wasserstoffsuperoxyds auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit nahm einen rein braunroten, ziemlich rasch auftretenden Farbenton an und schied bei längerem Stehen auch kleine Mengen krystallinischen Farbstoffes aus. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte, wobei schliefslich etwas unverändertes Amidophenetolsulfat auskrystallisierte, wurde die Flüssigkeit weiter eingedampft. Hierbei zeigte sich, wie auch beim ersten Erwärmen, der Rand der Schale sofort tiefblau gefärbt. Diese Färbung trat sofort wieder ein, wenn, nach dem Wegspülen derselben mit der heifsen Flüssigkeit, die Säure am Rande der Schale wieder konzentriert genug wurde, um diese schon früher erwähnte Reaktion des Farbstoffes hervorzurufen. Nach Eindampfen bis auf 450,0 g wurde die Flüssigkeit in der Kälte nahezu mit Natronlauge neutralisiert und der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert. Da die Mutterlauge noch den gröfsten Teil des Amidophenetols unverändert enthielt, so wurde dieselbe von neuem eingedampft und nach Entfernung des auskrystallisierten Natriumsulfats mit erneutem Zusatz von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd so lange im Wasserbade erhitzt, bis der Schaleninhalt in einen bräunlichen, gleichmäfsigen Brei verwandelt war. Amidophenetol fehlte. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde nun von der stark ammonhaltigen Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mehrfach mit kochendem Wasser behandelt, bis das Filtrat nur noch schwach rötlich-gelb gefärbt war und keine Schwefelsäure mehr enthielt.

Zu erwähnen ist noch, dafs die Oxydationsflüssigkeit gegen Ende des Eindampfens oft infolge starker Kohlensäureentwickelung aufschäumte unter gleichzeitig auftretendem Geruch nach Chinon.

Der Farbstoff stellte nach dem Trocknen ein sehr leichtes, lockeres hellzimtbraunes Pulver dar, mit der erst erhaltenen Menge insgesamt

19,0 g betragend. Aus der Mutterlauge konnte durch genaue Neutralisation noch etwa 0,5 g anscheinend weniger reinen Farbstoffes gewonnen werden.

Es wurde nun zunächst die Sublimation des erhaltenen Farbstoffes versucht. Zu diesem Behufe wurden 7,0 g davon auf einem schmiedeeisernen Teller möglichst dünn ausgebreitet und letzterer mit einer durch einen Asbestring von ihm getrennten Thonplatte bedeckt. Beim Erhitzen des Ganzen im Sandbade zeigte sich zunächst gegen 200° ein kaum bemerkbarer gelber Anflug, bei 250° indessen begann die eigentliche Sublimation. Auf solche Weise konnten jedoch nur geringe Mengen, etwa 0,2 g, des Farbstoffes in Gestalt sehr leichter zimtbrauner, wollig verfilzter Nadeln erhalten werden.

Obwohl überall da, wo der Farbstoff ganz dünn ausgebreitet war, sich die Masse desselben vollständig, ohne die geringste Verkohlung zu zeigen, zu feinen Nädelchen umlagerte, konnten letztere doch bei etwas höherer Temperatur trotz des geringen Abstandes des Thondeckels (1,0 cm) nicht zum vollständigen Sublimieren gebracht werden, indem bald Verkohlung der Masse eintrat.

Wie der Augenschein lehrte, war also der krystallinische Farbstoff schon ziemlich rein, und wurde daher von weiteren Sublimationsversuchen bei der ungünstigen Ausbeute Abstand genommen. Der sublimierte Körper zeigte vollkommen die gleichen Reaktionen wie der pulverförmige Farbstoff. Er bildete leichte, etwas irisierende, bis 3 cm lange, sehr dünne Nadeln. Als Norm für die Reinheit weiterer Präparate wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1592 g des Körpers gaben nach der Dumas'schen Methode 8,90 ccm feuchten Stickstoffs bei 13° und 766 mm Druck. N = 6,66 Proz.

Dem gegenüber lieferte der krystallinische Körper aus:

I. 0,5758 g 32,50 ccm feuchten Stickstoffs bei 14° und 758 mm Druck;
II. 0,2574 g 14,60 ccm feuchten Stickstoffs bei 15° und 758 mm Druck;
III. bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung, aus 0,2500 g 0,1320 g H_2O und 0,6432 CO_2.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.
C	—	—	70,16 Proz.
H	—	—	5,86 „
N	6,62	6,63	—

Diese Zahlen würden zu der Formel $C_{25}H_{25}N_2O_4$, mit der Annahme, dafs mindestens zwei Stickstoffatome in der Molekel des Körpers vor-

handen seien, führen, wie auch aus den Reaktionen nicht anders zu erwarten war. C_{25} war jedoch nicht wahrscheinlich, da drei äthylierte Phenolkerne C_{24} verlangen. Ich nahm daher vorläufig die Formel $C_{24}H_{24}N_2O_5$ an, das Mehr an Kohlenstoff und Wasserstoff in der Analyse für den Sauerstoff berechnend.

Bevor versucht wurde, diesen Körper in gröfserer Reinheit darzustellen, führte ich eine Bestimmung der Äthoxylgruppen aus, für welchen Zweck der Körper jedenfalls schon genügend rein war.

1,121 g des Körpers gaben nach einer der Zeisel'schen entsprechenden Methode 1,847 g Jodsilber, entsprechend 2,94 Äthoxylgruppen auf die zu 420 angenommene Molekel des Körpers; demnach waren 3 Äthoxylgruppen vorhanden. Das bei dem Prozefs abgespaltene Jodäthyl wurde durch seinen Siedepunkt (72°) identifiziert.

Der bei einem entsprechend in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Versuche im Kolben zurückbleibende Körper hätte, da der Farbstoff an sich einer Reduktion nicht leicht unterworfen war, wohl die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_5$ haben können.

Die Masse im Kolben wurde mit warmem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab sie die blaue Reaktion wie der Farbstoff selbst. Jod war darin vorhanden. Nach den sonstigen Eigenschaften schien kein einheitliches Produkt vorzuliegen, doch wurde trotzdem zur Kontrollierung der Wasserstoffabnahme eine Verbrennung vorgenommen. Daraus ergab sich, dafs der Körper doppelt so viel Wasserstoff verloren hatte, als er nach Berechnung durch den Verlust der Äthylgruppen hätte verlieren müssen. Dies hatte seinen Grund in der teilweisen Jodierung, wodurch auch der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt sehr bedeutend vermindert war.

Nachdem diese Analysen gelehrt hatten, dafs nach der in Aussicht genommenen Oxydationsmethode ein einheitlicher Körper entstand, so wurde eine gröfsere Menge p-Amidophenetol in Arbeit genommen. 134 g Phenetol lieferten dabei 57,0 g Farbstoff. Das Neutralisieren mit Natronlauge wurde natürlich nun fallen gelassen und direkt mit Wasserstoffsuperoxyd eingedampft, bis die Kohlensäureentwickelung am Schlufs des Prozesses nachliefs und ein gleichförmiger Brei von Farbstoff entstanden war. Von amorphen und harzartigen Produkten war bei dieser Oxydationsweise nichts mehr zu merken und daher nur das nirgends an den Gefäfswandungen anhaftende, in der Flüssigkeit suspendierte Pulver des Farbstoffs vorhanden. Letzteres wurde mehrfach mit gröfseren

Mengen Wasser ausgekocht und stets sorgfältig abgesaugt, schliefslich dann noch zweimal mit 300 g Alkohol bei 60° behandelt.

Verbrennungen des so gereinigten krystallinischen Körpers ergaben
I. aus 0,3282 g 0,1556 g H_2O und 0,8310 g CO_2,
II. aus 0,3096 g 0,1612 g H_2O und 0,7845 g CO_2,
III. aus 0,1748 g 0,0846 g H_2O und 0,4422 g CO_2,
ferner zwei weitere Stickstoffbestimmungen:
I. aus 0,5579 g 32,10 ccm feuchten Stickstoffs bei 20° und 764 mm Druck,
II. aus 0,6334 g 37,30 ccm feuchten Stickstoffs bei 16° und 766 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.	$C_{24}H_{22}N_2O_5$ verlangt:
C	69,06	69,10	68,99	68,89 Proz.
H	5,27	5,79	5,41	5,26 „
N	6,62	6,72	—	6,69 „

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden mit Benutzung von Kupferoxyd im beiderseits offenen Rohre, zuletzt im Strome reinen Sauerstoffs, ausgeführt. (Ebenso alle folgenden Bestimmungen.)

Zu den Stickstoffbestimmungen (nach Dumas) möchte ich bemerken, dafs ich das oft erhaltene Mehr von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Proz. nicht mehr beobachte, nachdem ich den Kohlensäurestrom vor und nach der Verbrennung mindestens eine halbe Stunde durchleite. Die Entwickelung der Kohlensäure geschah in besonderem Rohr, gefüllt mit trockenem Mononatriumkarbonat. Auf letztere Weise erhielt ich meist nur $^1/_{10}$ Proz. mehr, da trotz der angegebenen Vorsicht es nicht zu gelingen scheint, die Luft aus dem Kupferoxydrohr vollständig zu verdrängen. Obschon obige Resultate besser für die angenommene Formel stimmen, so ist dies doch nur scheinbar der Fall, da der Körper äufserst schwer verbrennlich ist und der zurückbleibende Kohlenstoff im Kupferoxydpulver stickstoffhaltige Substanz einschliefst. Aus diesem Grunde wohl entwickelte sich die letzte Spur des Stickstoffes stets sehr schwierig — nach einer Unterbrechung — erst bei hoher Temperatur.

Höhere Prozentzahlen für den Stickstoff wurden übrigens bei zwei Bestimmungen erhalten, welche mit dem nur einmal mit Wasser ausgekochten Körper ausgeführt wurden, nämlich 6,93 und 7,10 Proz. Es lag daher die Vermutung nahe, dafs die rötlich-gelben Waschwässer des Körpers noch einen Körper von höherem Stickstoffgehalt als der Farbstoff enthielten, was sich auch später bestätigte.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{24}H_{22}N_2O_5$ oder, wie die Abspaltung der Oxäthylgruppen lehrte: $C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2$.

Der Farbstoff bildet ein äufserst leichtes, in reinstem Zustande zimtbraunes, krystallinisches Pulver. Durch Sublimation, bei der er

zum grofsen Teile verkohlt, verdichtet sich sein roter Dampf zu schönen, irisierenden Nädelchen von zimtbrauner Färbung. Er hat die Eigenschaften einer schwachen Base. Mit konzentrierten Mineralsäuren bildet er violette oder blaue Salze, die im Säureüberschufs mit intensiv blauer Färbung löslich sind. Schon durch geringen Wasserzusatz wird aus solchen Lösungen, sobald die Säuren eine gewisse Verdünnung erreicht haben, der Farbstoff unverändert abgeschieden. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,185 vermag das Chlorhydrat noch in Lösung zu halten, während solche vom spez. Gewicht 1,125 dies schon nicht mehr thut.

Die blaue Färbung der sauren Lösungen ist eine so intensive, dafs eine Lösung von 1 mg des Körpers in 1000 ccm konzentrierter Schwefelsäure noch deutlich himmelblau erscheint.

Die Farbstoffbase löst sich schwer in Alkohol (etwa 1 : 900 Teile), etwas leichter in Xylol, Benzol, Anilin, Chloroform, am leichtesten in Essigsäure, woraus Krystalle erhalten werden können, und in Pyridin. Fast unlöslich ist sie in Wasser und Äther. Gegen Alkalien ist sie nicht gerade sehr beständig, wohl aber gegen Säuren. Die blaue schwefelsaure Lösung hielt sich ein Jahr lang unverändert, sobald der Körper ganz rein, namentlich frei von Chinon war. Von Reduktionsmitteln wird der Farbstoff, ebenso wie von Oxydationsmitteln, nur langsam angegriffen; am kräftigsten und schnellsten wirkt Phenylhydrazin.

Säurechloride wie auch Säureanhydride wirken unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht auf den Farbstoff ein, ein Beweis für die tertiäre Bindungsweise der beiden Stickstoffatome. Mit Platinchlorid liefert die Base eine leicht zersetzliche Doppelverbindung.

Acetylverbindung des Farbstoffes.

Obwohl der Körper selbst beim zwölfstündigen Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler unverändert blieb, so wurde dennoch versucht, ob nicht bei hohem Druck und hoher Temperatur eine Acetylierung einträte. Nachdem dieselbe im Einschmelzrohre bei 180° geglückt war,[1] schien es interessant, zu erfahren, bei welchem Druck diese Reaktion vor sich ginge, um dadurch einen unzweideutigen Beleg für die Bindung der Stickstoffatome und zugleich sonst Anhaltepunkte für die Konstitution des Körpers zu gewinnen.

---

[1] Beim Öffnen des Rohres trat Geruch nach Essigäther auf.

5,0 g des Körpers wurden zu diesem Zwecke mit 50,0 g Essigsäureanhydrid im Autoklav zuerst auf 180 bis 190° erhitzt, indem mit Xyloldampf eine Spannung von 3 bis 4 Atmosphären Druck durch 3 Stunden bewirkt wurde. Keine Veränderung des Körpers. Ebensowenig bei 6 bis 8 Atmosphären Druck und 240°.

Andere Resultate wurden jedoch erzielt bei fünfstündigem Erhitzen auf 220 bis 225° bei einem Druck von 10 bis 17 Atmosphären (Petroläther als Spannungsmittel). Nach zweistündiger Einwirkung stieg der Druck plötzlich von $10^1/_2$ Atmosphären auf 14 Atmosphären bei gleichbleibender Temperatur, und dann fortdauernd bis 17 Atmosphären. Bei momentanem Heben des Ventils war der Geruch nach Äthylacetat deutlich bemerkbar. Das Reaktionsprodukt war undeutlich krystallinisch. Nur wenige gelbliche Nädelchen konnten deutlich erkannt werden. Mit Schwefelsäure war durchaus keine blaue Reaktion mehr zu erhalten, sondern nur eine braungelbe Lösung. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° wurde reichlich Essigsäure abgespalten, und gab das nach der Verdünnung mit Wasser ausfallende Pulver bei sehr vorsichtiger Ausführung der Spaltung wieder deutlich die dem Farbstoff eigentümliche Blaufärbung mit Schwefelsäure.

In konzentrierter Essigsäure war die Acetylverbindung leichter löslich wie der Farbstoff selbst. Mit alkoholischer Kalilauge konnte die Essigsäure erst durch stundenlanges Kochen wieder abgespalten werden. Die durch kurzes Kochen mit gemessener alkoholischer Normalkalilauge ausgeführten Titrationen erwiesen den Körper so gut wie unverändert, so dafs die Essigsäure nach dem Kochen noch mit konzentrierter Schwefelsäure abgespalten werden konnte.

Obwohl nach dem mikroskopischen Bilde nicht angenommen werden konnte, ein ganz vollkommen einheitliches Produkt erlangt zu haben, wurde doch eine Verbrennung des bei 125° getrockneten Körpers vorgenommen.

I. 0,2770 g gaben 0,1265 g H_2O und 0,6892 g CO_2.

II. 0,6250 g gaben 25,80 ccm feuchten Stickstoffs bei 13° und 754 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

C	67,85	Proz.
H	5,08	„
N	4,83	„

Nach diesen Resultaten waren offenbar, wie der niedrige Stickstoffgehalt des Körpers deutlich zeigte, nicht nur die drei Oxäthylgruppen

durch Acetyl ersetzt worden. Da der Körper kein ganz einheitlicher zu sein schien, war auf die Kohlenwasserstoffbestimmung kein grofses Gewicht zu legen. Obwohl verschiedene Möglichkeiten der Acetylierung ins Auge gefafst wurden, entsprach doch keine der gefundenen prozentischen Zusammensetzung. Immerhin bot der Stickstoffgehalt einigermafsen Anhalt für die Beurteilung der eingetretenen Acetylmenge, indem sich daraus fünf Acetylgruppen berechneten. Es wären hiernach nicht nur die drei Oxäthylgruppen gegen Acetyl ausgetauscht, sondern auch noch zwei Säurereste an die beiden Stickstoffatome angelagert worden.

Möglich war letzteres in der Weise, dafs zuerst unter direkter Essigsäureanlagerung[1] an die beiden Stickstoffatome ein Salz gebildet wurde und dieses dann in das Acetylderivat des Farbstoffes überging. Vielleicht lag auch ein Gemenge einer Pentacetyl- und Triacetylverbindung vor. Es wurde indes als unfruchtbar aufgegeben, diese Verhältnisse weiter zu untersuchen, da der Hauptwert nur darauf zu legen war, dafs überhaupt ein Acetylderivat unter so eigentümlichen Verhältnissen entstand.

Mit Benzoesäureanhydrid konnte, indes auch nur bei hoher Temperatur und hohem Druck, ein dem Acetylderivat sich vollkommen analog verhaltendes Produkt erzielt werden. Scharf bestimmen liefs sich dasselbe jedoch ebenfalls nicht. Es bildete schwärzlich-violette, krystallinische Massen, welche in allen Lösungsmitteln sehr schwer, am leichtesten noch in Chloroform löslich waren, woraus bei vorsichtigem Verdunsten Krystalle erhalten werden konnten.

Platinverbindung des Farbstoffes.

Mit Platinchlorid gab die salzsaure alkoholische Lösung des Farbstoffes einen aus hexagonalen Täfelchen bestehenden Niederschlag. Zum gröfsten Teil blieb jedoch hierbei das Platindoppelsalz im Alkohol gelöst. Es wurde daher zur Darstellung desselben eine mit überschüssigem Platinchlorid und Salzsäure versetzte Lösung von 1,05 g der Base bis zu einem Alkoholgehalt von 30 Proz. unter allmählichem Wasserzusatz abgedampft und alsdann der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag gesammelt. Derselbe war nur undeutlich krystallinisch und hatte nicht das Aussehen einer reinen Verbindung. Der Platingehalt betrug nur 4,89 Proz. Die Platinverbindung war demnach jedenfalls durch Wasser leicht zersetzlich.

[1] Das zuletzt angewandte Essigsäureanhydrid enthielt 5 Proz. Essigsäure.

Bei einem weiteren Versuche wurde der Alkohol unter nur geringem Wasserzusatz verdunstet. Zunächst resultierte wieder eine kleine Menge einer platinarmen Verbindung (5,62 Proz. Platin). Bei weiterem Eindampfen der alkoholischen Lösung aber schieden sich beim Erkalten bräunliche Blättchen aus, welche wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nur scharf abgesaugt und bei 100° getrocknet wurden.

Zwei Platinbestimmungen ergaben:

I. 0,201 g = 0,0519 Pt = 25,82 Proz.
II. 0,158 g = 0,0397 Pt = 25,13 „

Für $C_{24}H_{22}N_2O_5 . 2HCl + PtCl_4$ berechnen sich 23,53 Proz. Platin.

Es wurde obige Formel für das Platinsalz angenommen, obschon der Platingehalt wegen der Unmöglichkeit des Auswaschens etwas zu hoch ausfiel.

In Schwefelsäure löste sich die Platinverbindung mit derselben indigblauen Färbung wie die freie Base.

Leukoverbindung des Farbstoffes.

Die oben beschriebenen Derivate des Farbstoffes sowie auch das sich analog verhaltende Triphendioxazin liefsen vermuten, dafs der Farbstoff an der Stelle der beiden Stickstoffatome reduzierbar sein würde. Obwohl Reduktionsmittel nur langsam einwirkten, ging doch die Reduktion mit Phenylhydrazin in Xylollösung unter stürmischer Stickstoffentwicklung glatt von statten.

Es kam zunächst darauf an, den bei diesem Prozefs entwickelten Stickstoff genau zu messen, da er dem eingetretenen Wasserstoff an Volum gleich sein mufste. Um solches experimentell durchzuführen, wurden 0,6025 g des Körpers in 65,0 g Xylol und 10,0 g Phenylhydrazin fein verteilt, in ein Kölbchen gegeben, welches mit dreifach durchbohrtem Kork, Thermometer, einem bis zum Boden des Kölbchens reichenden Rohr und einem kurzen Gasableitungsrohr versehen war. Mit aus reinem Bikarbonat entwickelter, vollkommen von Wasser und Luft befreiter Kohlensäure wurde hierauf zunächst die Luft aus dem im Paraffinbade stehenden Kölbchen vollkommen verdrängt, wobei die Temperatur unter Abscheidung einer weifsen Hydrazinverbindung nur unbedeutend durch die Temperatur der durchgehenden Kohlensäure (17 bis 23°) stieg. Nach Verbindung mit einem Nitrometer wurde alsdann das Kölbchen vorsichtig erhitzt. Bei 50° zerlegte sich die weifse Hydrazinverbindung wieder unter lebhafter Kohlensäure-

entwickelung, und bei 95° begann die Stickstoffentwickelung. Nachdem die Temperatur längere Zeit auf 115° gehalten war — bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure — vermehrte sich das Stickstoffvolum nicht mehr.

0,6025 g gaben auf solche Weise 36,00 ccm feuchten Stickstoffs bei 17° und 754 mm Druck.

Dies sind 0,0414425 g Stickstoff, entsprechend 0,0029602 g Wasserstoff. Mithin waren 0,491 Proz. Wasserstoff angelagert worden, während die Theorie für zwei Wasserstoffatome 0,479 Proz. verlangt.

Die entstandene Leukobase hatte also die Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{24}N_2O_5.$$

Dieselbe krystallisiert in weifsen, mikroskopisch kleinen Nadeln, welche trotz aller Vorsichtsmafsregeln sich nicht in trockenem Zustande erhalten liefsen, da äufserst leicht der Farbstoff zurückgebildet wurde.

Um dennoch an der Hand dieser leicht zersetzlichen Verbindung einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der aufgestellten Formel der Base zu erhalten, wurde versucht, erstere direkt nach ihrer Darstellung in eine voraussichtlich haltbarere Acetylverbindung überzuführen.

Bei einem zweiten Reduktionsversuch zeigte sich jedoch, trotz Anwendung eines grofsen Überschusses von Phenylhydrazin, dafs sich die krystallisierte, noch feuchte Leukobase binnen weniger Minuten zimtbraun färbte, also durch den Sauerstoff der Luft wieder vollständig in den ursprünglichen Farbstoff übergeführt wurde. Da auch bei diesem Versuche das entwickelte Stickstoffvolum der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entsprach und durch die resultierende helle Lösung, sowie die sich ausscheidenden, sich schnell wieder oxydierenden Krystalle die Existenz der Leukobase bewiesen war, so wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen. Ein Beleg für die leichte Zersetzlichkeit der Leukobase war auch der Umstand, dafs die Lösung derselben in Xylolphenylhydrazin tagelang in der Kälte Stickstoffbläschen entwickelte, indem sich ein Teil der Leukobase fortwährend oxydierte und dann von dem Hydrazin wieder reduziert wurde. Diese Sauerstoffübertragung ging so lange vor sich, bis schliefslich alles Phenylhydrazin zersetzt war, worauf sich dann der krystallisierte Farbstoff reichlich aus der Flüssigkeit abschied.

Chlorhydrat des Farbstoffs.

Der Farbstoff bildete mit konzentrierten Mineralsäuren, Schwefelsäure (von 50 Proz. an), Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure (von

35 Proz. an), Bromwasserstoffsäure, violette oder blaue Salze, im Überschufs der Säuren mit indigblauer Farbe löslich. Doch war bei der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindungen nicht zu hoffen, dieselben in trockenem Zustande isolieren zu können. Dennoch wurde der Versuch gemacht, durch Überleiten von sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff über den fein zerteilten Farbstoff ein Chlorhydrat darzustellen. Dies führte indessen nur unvollkommen zum Ziele. Besser gelang die Darstellung durch Anreiben des Körpers mit der zwanzigfachen Menge Chlorwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,19, Absaugen und Trocknen im Exsiccator in einer Atmosphäre verdünnten Chlorwasserstoffs. Es resultierte so ein im durchfallenden Lichte violetter, im auffallenden schwärzlicher, schwach grünlich schimmernder, krystallinischer Körper.

0,263 g gebrauchten zur Neutralisation der mit Wasser abgespaltenen Säure 10,70 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge, entsprechend 14,85 Proz. Chlorwasserstoff;

0,200 g ebenso 8,10 ccm $^1/_{10}$-Normallauge, entsprechend 14,78 Proz. Chlorwasserstoff.

Blieb der Körper längere Zeit trocken im Exsiccator liegen, so verlor er allmählich wieder Salzsäure, es berechneten sich dann in zwei Fällen 12,92 Proz. und 13,15 Proz. Säure. Vorsichtig auf Wasser gestreut, entwickelt der Körper sofort Salzsäurenebel, um beim Umschwenken augenblicklich den braunen Farbstoff abzuscheiden. Auch an feuchter Luft zersetzte er sich bald. Eingeschmolzen in Röhrchen hält sich die Verbindung lange Zeit. Bei dem Einschmelzen konnte beobachtet werden, wie sich ein kleines, der erhitzten Stelle nahe liegendes Teilchen in der Weise spaltete, dafs sich ein Ring von sublimiertem Farbstoff und etwas davon entfernt ein Ring von Chlorwasserstoffsäure, durch Spuren von Feuchtigkeit im Rohr zu mikroskopischen Tröpfchen verdichtet, bildete. Beim Erkalten verschwanden beide Ringe, indem sich die getrennten Bestandteile wieder vereinigten.

Der Salzsäuregehalt entsprach, wie erwartet, nach den obigen Analysen der Formel:

$$C_{24}H_{22}N_2O_5 \cdot 2HCl,$$

welche 14,87 Proz. Salzsäure verlangt. Somit war die Base als eine zweisäurige charakterisiert.

II. Weitere Oxydationsprodukte des p-Amidophenoläthyläthers.

Nach der Ermittelung der empirischen Formel der Base $C_{24}H_{22}N_2O_5$ war es von hohem Interesse, die Konstitution dieses Körpers klar zu

legen. Doch wurde diese Frage noch offen gelassen, da voraussichtlich die weiteren, bei demselben Oxydationsprozesse entstehenden Körper noch wichtige Anhaltspunkte für die Beantwortung liefern mufsten.

Dafs der Körper, wie anfangs angenommen wurde, ein Kondensationsprodukt aus p-Amidophenetol und p-Äthoxychinon (in stat. nasc.) sei, wofür die ermittelten Werte recht gut gepafst hätten, war durch die tertiäre Natur der Stickstoffatome ausgeschlossen. Es galt daher, auch die Körper, welche offenbar neben Chinon und der Base entstanden aufzufinden.

Aus der Menge des bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd abgespaltenen Ammoniaks ging zur Genüge hervor, dafs unter den Oxydationsprodukten sich noch solche mit bedeutend höherem Stickstoffgehalt als der Farbstoff befinden mufsten.

Die Mutterlaugen ergaben auch in der That beim Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben einen gelb gefärbten, nach einiger Reinigung sublimierbaren Rückstand, welcher nach seinem Verhalten genau dem schon früher bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Körper entsprach. Derselbe war mit Wasserdämpfen flüchtig und in Mineralsäuren mit scharlachroter Farbe löslich. Der Schmelzpunkt war vorläufig nicht zu ermitteln, jedoch lag er bedeutend höher als der des Chinon. Durch Umsublimieren der kleinen erhaltenen Menge konnte kein wesentlich reineres Präparat erzielt werden. So viel war jedoch gewifs, dafs dieser Körper sich bei der Oxydation mit Permanganat würde in gröfserer Menge erhalten lassen.

p-Azophenetol.

Zur Darstellung des gelben Körpers wurden daher 100,0 g p-Amidophenetol mit ungefähr 400,0 g Wasser übergossen und allmählich, unter guter Kühlung (15° bis 20°), 100,0 g zerriebenen Kaliumpermanganats eingetragen. Dabei wurde nur geringe Kohlensäureentwickelung und schwacher Chinongeruch bemerkt. Nach viertägigem Stehen war das ausgeschiedene Mangansuperoxyd von vielen gelben Krystallen durchsetzt, welche mit Säuren die erwähnte rote Reaktion gaben. Da der Körper in Wasser unlöslich war, so wurde die ganze ausgeschiedene Masse zuerst mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet. Bei direkter Sublimation der Rohmasse entwickelten sich reichlich rein schwefelgelbe Dämpfe, die sich an den heifsesten Stellen der übergedeckten Glasgefäfse zu einer bräunlichen Flüssigkeit verdichteten. Beim Erkalten

erstarrte dieselbe rasch zu schönen, langen, goldgelben Nadeln. Es gelang ferner, diesen Körper aus den Sublimationsgefäfsen mit wenig Chloroform zu sammeln und aus Alkohol umzukrystallisieren.

Die neue Verbindung bildete goldgelbe Blättchen, welche in Schwefelsäure granatrot, in Salzsäure blau, beim Kochen purpurrot löslich waren. Ein konstanter Schmelzpunkt war schwer zu erzielen, obwohl der Körper nur Spuren von Verunreinigungen enthalten konnte. Nach vielfachem Umsublimieren und Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt nach sorgfältigem Trocknen bei 159°. Dieser Befund hatte umsomehr Wahrscheinlichkeit, als genau derselbe schon früher scharf beobachtet worden war. Es schmolzen nämlich bei derselben Temperatur die schon früher bei der Oxydation mit Permanganat erhaltenen gelben Kryställchen. Dieselben hatten 9 Monate in dünner Schicht ausgebreitet gelegen, und war dabei die ihren Schmelzpunkt anfangs beeinflussende Verunreinigung — vielleicht Chinon — verloren gegangen.

Nachdem eine entsprechende Menge des Körpers rein erhalten war, wurden Elementaranalysen ausgeführt.

I. 0,2582 g Substanz lieferten
0,6714 g CO_2 und
0,1594 g H_2O.

II. 0,1179 g Substanz lieferten
0,3080 g CO_2 und
0,07335 g H_2O.

III. 0,3089 g lieferten 28,69 ccm feuchten Stickstoffs bei 16° und 752 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	III.	$C_{16}H_{18}N_2O_2$ verlangt:
C	70,92	71,24	—	71,11 Proz.
H	6,86	6,91	—	6,66 „
N	—	—	10,67	10,37 „

Nach diesen Resultaten und den sonstigen Eigenschaften des Körpers, Indifferenz, Sublimierbarkeit, Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform, konnte es keinem Zweifel unterliegen, dafs der Körper p-Azophenetol sei. In Beilstein's Handbuch der Chemie finden sich für diese Verbindung die Schmelzpunkte 157 und 160°. Sowohl an den aus p-Amidophenetol dargestellten Präparaten, wie den durch Reduktion von p-Nitrophenetol gewonnenen, die sich übrigens ebenso schwer reinigen liefsen, beobachtete ich den Schmelzpunkt 159° (unkorr.).

Nach der in Beilstein's Handbuch angegebenen Darstellungsmethode erhält man keineswegs direkt reines p-Azophenetol. Auch hierbei zeigt sich die Schwierigkeit, ein scharf schmelzendes Präparat zu erhalten. Präparate, welche von der Reinheit waren, dafs sie obige Analysenresultate gaben, zeigten noch einen Schmelzpunkt von 147 bis 150°. Diese Erscheinung wird bei dem synthetisch aus der Nitroverbindung gewonnenen Körper durch eine Verunreinigung mit p-Azooxyphenetol oder auch p-Hydrazophenetol, welche beide bedeutend niedriger schmelzen, bedingt. Bei dem aus p-Amidophenetol gewonnenen Azokörper jedoch hatte der anfangs niedrigere Schmelzpunkt wohl seinen Grund in einem Gehalte an Chinon, was einerseits daraus hervorging, dafs die lange in dünner Schicht aufbewahrten Krystallanflüge der Sublimationsgefäfse, welche anfangs schon bei 130° erweichten, später den richtigen Schmelzpunkt zeigten, andererseits aber auch daraus, dafs oft schon in der Nähe des Schmelzpunktes des Chinons eine kleine Veränderung stark verunreinigter Präparate sichtbar wurde. Dies war besonders dann der Fall, wenn bei der Darstellung die Temperatur nicht niedrig gehalten worden war.

Die in den Lehrbüchern über das p-Azophenetol sich findenden Angaben fand ich bestätigt. Ein Versuch, dasselbe aus der Oxydationsmasse, dem Gemisch mit Manganoxyd, durch Destillation zu gewinnen, mifslang. Der Körper ist zwar leicht sublimierbar, läfst sich indefs nicht unzersetzt destillieren. Wohl aber gelang es, diesen Körper aus der erwähnten Masse durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, wenn auch langsam, zu gewinnen.

In Schwefelsäure ist das p-Azophenetol mit granatroter, in kalter konzentrierter Salzsäure mit blauvioletter, beim Kochen purpurroter Farbe löslich. Von Schwefligsäureanhydrid wird seine alkoholische Lösung nicht verändert.

Ich halte das p-Azophenetol für denjenigen Körper, welcher die ersten Phenacetinsorten des Handels rosa bis graurötlich färbte.

Auch die Identitätsreaktion des Phenacetins bezw. des p-Amidophenetols durch Zusatz von Eisenchlorid beruht auf der Bildung dieses Körpers. Der oft mehr ins Purpurrote spielende Farbenton der Reaktion dürfte durch die gleichzeitige Bildung des oben beschriebenen Farbstoffes bedingt sein, da auch die salzsaure Lösung des rohen, mit Farbstoff verunreinigten, bräunlich-gelben p-Azophenetols dieselbe Nuance zeigt.

Aus den Mutterlaugen von der mit Permanganat erhaltenen Oxydationsmasse hatten sich nach langem Stehen etwa 1,5 g bräunliche Krystalle ausgeschieden, welche nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 176° und nach zweimaligem Umkrystallisieren den scharfbegrenzten Schmelzpunkt bei 178° zeigten. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser, worin der Körper leicht löslich ist, wurde er in hellbräunlichen, glänzenden Blättchen erhalten.

Eine Verbrennung sowie eine Stickstoffbestimmung ergaben:
I. aus 0,1163 g 0,2686 g CO_2 und 0,0722 g H_2O,
II. aus 0,2970 g 24,30 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm Druck.

Hieraus berechnet sich:

C	62,98 Proz.
H	6,88 „
N	9,36 „

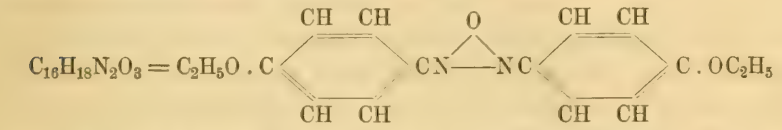
Nach diesen Analysen, die einigermafsen auf die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3 + H_2O$ passen, hätte der Körper wohl p-Azooxyphenetol sein können, zumal sich dieser Körper stets in kleiner Menge neben p-Azophenetol bildet. Doch lag der Schmelzpunkt für p-Azooxyphenetol viel zu hoch, indem letzteres etwa nur um 30° höher hätte schmelzen können, wie das bekannte o-Azooxyphenetol (Schmelzpunkt 102°).

Da indessen diese Unregelmäfsigkeit im Schmelzpunkt nicht einzig dastehend gewesen wäre, so stellte ich zunächst zum Vergleiche reines p-Azooxyphenetol dar, da über die Existenz dieses Körpers in der Litteratur nichts zu finden war. Die Darstellung gelang mit guter Ausbeute analog der Gewinnung des o-Azooxyphenetols in folgender Weise:

5,0 g reinstes p-Nitrophenetol, zu 100,0 g Alkohol von 95 Proz. gelöst, wurden bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur mit allmählich zugesetztem 10proz. Natriumamalgam behandelt und, nachdem die Flüssigkeit unter häufigem Schütteln 2 Stunden bei 0° gestanden hatte, letztere abgegossen und mit dem zum Abspülen des Amalgams benutzten Alkohol vereinigt. Das schon gröfstenteils ausgeschiedene p-Azooxyphenetol wurde durch Zusatz von Wasser noch vollständig gefällt, nach dem Absaugen mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 bei 30 bis 40° behandelt, darauf mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol von 95 Proz. umkrystallisiert. Azophenetol entsteht bei dieser Art der Darstellung nur in sehr geringer Menge, was daraus hervorging, dafs sich die zur Reinigung des Körpers benutzte Salzsäure nur wenig rötlich färbte. Nach dem Umkrystallisieren bildete der Körper hellgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 136,6° (unkorr.).

In heifsem Alkohol ist derselbe leicht, in kaltem schwer löslich und kann daher aus bei 50 bis 60° gesättigter alkoholischer Lösung sehr schön krystallisiert erhalten werden.

Mit diesem p-Azooxyphenetol konnte der bei 178° schmelzende Körper wohl nicht identisch, ja, wenn die Annahme einer Molekel Krystallwasser fallen gelassen wurde, nicht einmal isomer sein. Das erhaltene p-Azooxyphenetol krystallisiert, wie die verwandten Körper, ohne Krystallwasser und entspricht daher der Formel:



I. 0,3120 g Substanz lieferten 26,20 ccm feuchten Stickstoffs bei 16° und 766 mm Druck;

II. 0,4370 g Substanz lieferten 36,90 ccm feuchten Stickstoffs bei 15° und 762 mm Druck.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	$C_{16}H_{18}N_2O_3$
N	9,89	9,92	9,79 Proz.

Der Körper findet sich, wie gesagt, nicht in der Litteratur, ist aber wohl sicher schon hie und da beobachtet, da er sich leicht entsprechend der Orthoverbindung bildet. Bekannt sind nur zwei isomere Trinitroazooxyphenetole der Para-Reihe.

Das p-Azooxyphenetol zeigt dem p-Azophenetol gegenüber, neben den charakteristischen Eigenschaften der Azooxykörper, eine Eigentümlichkeit, welche als scharfe Reaktion auf dasselbe in den dargestellten Azophenetolen diente. Es giebt nämlich mit Chloralhydrat eine äufserst intensiv rote Färbung, während reines Azophenetol sich, ebenso wie der Farbstoff $C_{24}H_{22}N_2O_5$, mit gelber Farbe in geschmolzenem Chloralhydrat löst. Der bei 178° schmelzende Körper nun verhielt sich insofern anders gegen Chloralhydrat, als er sich zuerst mit gelber Farbe darin löste, diese Lösung aber später einen, wenn auch minder intensiven, karminroten Farbenton annahm. Dieser Umstand deutet vielleicht auch auf die nahe Verwandtschaft dieses Körpers zu dem p-Azooxyphenetol hin. Nach der Analyse und diesem Verhalten gegen Chloralhydrat ist es wohl möglich, dafs derselbe ein Isomeres des p-Azooxyphenetols, und zwar das p-Oxyazophenetol ist.

Die Umlagerung der Azooxykörper in Oxyazokörper findet ja unter Umständen leicht statt, und würde der um etwa 40° höhere Schmelz-

punkt des Körpers die Annahme einer solchen Umlagerung in diesem Falle nur unterstützen, da die Oxyazokörper gegenüber den entsprechenden Azooxykörpern in der That diesen bedeutenden Schmelzpunktunterschied zeigen. Vielleicht gelingt es auf anderem Wege, am einfachsten wohl durch Behandeln des p-Azooxyphenetols mit konzentrierter Schwefelsäure, zu demselben Körper zu gelangen.

Obschon noch eine zweite Darstellung des fraglichen Körpers aus p-Amidophenetol unternommen wurde, resultierte derselbe jedoch nur in so geringer Ausbeute, dafs von weiterer Untersuchung vorläufig Abstand genommen werden mufste. Letzterer Oxydationsversuch war gleichzeitig in der Absicht vorgenommen worden, die Art der Einwirkung des Permanganats bei verschiedenen Temperaturen zu studieren.

200,0 g p-Amidophenetol mit 1000,0 g Wasser wurden zu diesem Zwecke zunächst mit 220,0 g Permanganatpulver allmählich in der Weise vermischt, dafs die durch eine Kältemischung niedrig gehaltene Temperatur nicht über 0^0 stieg. Dabei entwickelte sich keine Spur von Kohlensäure, sondern nur Ammoniak, unter Ausscheidung des im vorstehenden beschriebenen braunen Farbstoffs, der sich hierbei zunächst einzig und allein bildete. Erst bei 5^0 erfolgte eine unbedeutende Kohlensäureentwickelung, unter Entwickelung eines Geruches nach Chinon und Bildung von Azophenetol, dessen Entstehung bei 15^0 bis 20^0 ihren Höhepunkt erreichte. Stieg die Temperatur nicht über 20^0, so war die Kohlensäureentwickelung höchst unbedeutend, ebenso der Chinongeruch. Später erst, bei längerem Stehen, bildete sich mehr Chinon, und ging dabei die Oxydation auch leicht noch weiter, was aus dem Vorhandensein von Essigsäure und namentlich von grofsen Mengen Oxalsäure in der Oxydationsflüssigkeit zu schliefsen war. Schliefslich blieb die Masse wieder einige Tage bei 20^0 bis 25^0 unter zeitweiligem Umrühren stehen.

Aus dem Verlaufe der Reaktion, der ganz analog wie bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd erfolgte, geht deutlich hervor, dafs der Farbstoff das erste Oxydationsprodukt ist. Dann erfolgt die Bildung des Azophenetols, des Oxyazophenetols bezw. des Azooxyphenetols und schliefslich die des Chinons. Belegt wurde dieser Befund durch den umgekehrten Verlauf der Reaktion bei der Reduktion des p-Nitrophenetols. Auch hier entstanden drei Körper, zunächst Azooxyphenetol, dann Azophenetol und schliefslich, bei lang anhaltendem Kochen, auch ein brauner Farbstoff. Auch letzterer ist in Säuren mit indigblauer

Farbe löslich und scheint dem im Vorstehenden beschriebenen Farbstoff nahe zu stehen.

Da eine genügende Menge reinen p-Azophenetols zur Verfügung stand, so wurde auch das in der Litteratur noch fehlende p-Hydrazophenetol aus demselben dargestellt.

Man erhält diesen Körper durch Reduktion des p-Azophenetols in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Schwefelammonium, rein indes nur, wenn man die Mengenverhältnisse so wählt, dafs der Körper erst nach längerer Zeit auskrystallisiert.

Das p-Hydrazophenetol bildet weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 118° bis 119°. Ein ganz scharfer Schmelzpunkt liefs sich nicht erlangen, da der Körper sich trotz geeigneter Vorsichtsmafsregeln schwer ganz unverändert trocken erhalten liefs. Infolge teilweiser Oxydation färbten sich die Krystalle stets wieder schwach gelblich. Der geringe Gehalt an zurückgebildetem p-Azophenetol genügte, um das Schmelzen innerhalb eines ganzen Grades erfolgen zu lassen. Ob der Körper sich in trockenem Zustande ohne weitergehende Oxydation aufbewahren läfst, müfste erst die Erfahrung lehren.

Das p-Hydrazophenetol entsteht übrigens auch in beträchtlicher Menge selbst bei nur kurzem Kochen von p-Nitrophenetol mit alkoholischer Kalilauge, auch bei Zusatz von Zinkstaub.

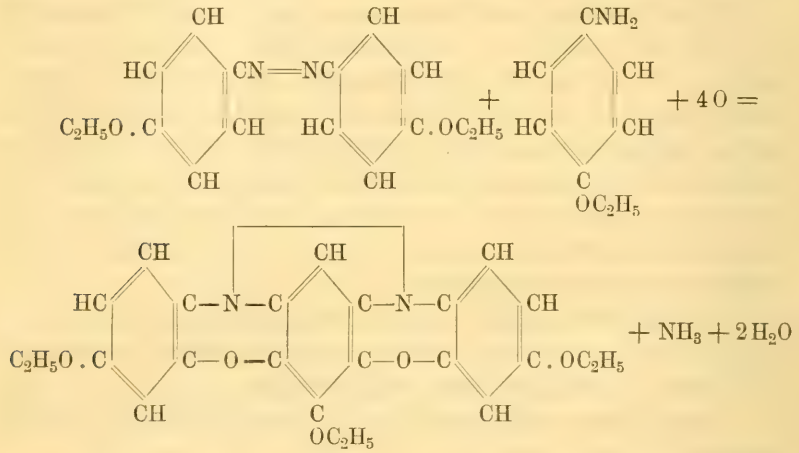
Gegen Chloralhydrat verhält es sich ähnlich wie das p-Azooxyphenetol.

Konstitution des Farbstoffs.

Nachdem die Hauptprodukte des Oxydationsprozesses ermittelt waren, war ein besserer Anhalt für die Ergründung der Konstitution des Farbstoffes gewonnen. Aus dem Verlaufe der Oxydation wie der Reduktion ging hervor, dafs die Oxydationsprodukte sich in folgender Reihenfolge bilden mufsten: Farbstoff $C_{24}H_{22}N_2O_5$, Azophenetol, Azooxyphenetol, Chinon, höher oxydierte harzartige Produkte. Wo die Oxydation aber zuerst ansetzte, ergab sich aus dem Umstande, dafs das acetylierte p-Amidophenetol, das Phenacetin, durch Kaliumpermanganat nicht oxydiert wird.

Es sei zuerst das zweite Oxydationsprodukt betrachtet. Beim p-Azophenetol war der Vorgang einfach der, dafs je zwei Wasserstoffatome zweier Phenetolmolekeln durch Oxydation entfernt wurden, die übrig bleibenden Reste sich durch doppelte Bindung verketteten, und zwar die reaktionsfähigen, beim Phenacetin durch die Acetylgruppe in Anspruch genommenen Wasserstoffatome der Amidogruppe.

Dächte man sich nun zur Erklärung der Bildung des Körpers $C_{24}H_{22}N_2O_5$, dafs zwischen die erwähnten ungesättigten Gruppen $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N$ in ihrem Entstehungsmomente ein unverändertes Amidophenetol unter Verlust seiner Amidogruppe und gleichzeitigem Eintritt zweier bindender Sauerstoffatome sich einlagerte, so würde dies ohne nähere Begründung eine zwar durch den Mangel einer anderen Erklärung erzwungene, aber immerhin nicht ganz unwahrscheinliche Deutung des Vorganges sein. Die Bildung des Körpers entspräche dann der Gleichung:



Der Verlust der Amidogruppe wäre bei dieser Reaktion allerdings nur durch die Gewalt der Einwirkung zu erklären. Zu bezeichnen wäre der fragliche Körper dann nach der in der Gleichung ausgedrückten Konstitutionsformel als: Trioxäthyltriphendioxyazin.

Fast zur Gewifsheit aber wird diese Theorie der Bildung jenes Farbstoffes durch den Umstand, dafs man durch Erhitzen von p-Azophenetol und p-Amidophenetolsulfat im molekularen Verhältnis obiger Gleichung Ammonsulfat und einen Farbstoff erhält, welcher sich dem beschriebenen äufserst ähnlich verhält. Es entweicht dabei aus dem innig gemischten Pulver, wenn man dasselbe in dünner Schicht im Paraffinbade längere Zeit auf 220 bis 230° erhitzt, fast kein Azophenetol; die Masse färbt sich unter Entweichen von Wasser allmählich dunkel und löst sich alsdann mit derselben indigblauen Farbe in konzentrierter Schwefelsäure wie der fragliche Farbstoff. Bei Anwendnng eines Überschusses an p-Amidophenetolsulfat scheint dabei ein etwas anderer Körper zu ent-

stehen, dessen blaues Sulfat durch Wasser nicht zerlegt wird. Der gleiche Körper entsteht beim Erhitzen des fertig gebildeten Farbstoffes mit p-Amidophenetolsulfat.

Es würde bei dem beschriebenen Prozefs eine gleichzeitige Oxydation durch den Sauerstoff der Luft eintreten. Dafs dieselbe thatsächlich stattfindet, geht daraus hervor, dafs zur Vollendung der Reaktion längeres Erhitzen nötig ist und dieselbe um so rascher beendet ist, je dünner die Reaktionsmasse ausgebreitet wird. Eine solche Sauerstoffaufnahme in der Hitze kann aber nicht überraschen, wenn man bedenkt, wie leicht diese Körper selbst bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen. So absorbiert z. B. die alkalische Lösung des p-Azophenetols innerhalb einiger Stunden so lebhaft Sauerstoff, dafs sie fast schwarzbraun wird. Es wird dabei Azooxyphenetol und schliefslich ein Farbstoff gebildet, welcher in Schwefelsäure ebenfalls mit indigblauer Farbe löslich ist, dessen Sulfat aber durch Wasser nicht zersetzt wird.

Der primäre Körper bei der Oxydation des p-Amidophenetols scheint mir hiernach der Azokörper zu sein, welcher ja auch die geringste Menge Sauerstoff zu seiner Bildung braucht, oder vielmehr seine ungesättigten Reste $C_2H_5O \cdot C_6H_4N$, welche sich sofort entweder untereinander oder mit einer Molekel p-Amidophenetol in der gedachten Weise verketten. Im anderen Falle ist nicht einzusehen, wie zunächst ein an Sauerstoff reicheres Oxydationsprodukt, das Trioxäthyltriphendioxyazin, mit Leichtigkeit entstehen kann, ohne dafs seiner Bildung die Entstehung der erwähnten, nur in der Idee existenzfähigen, ungesättigten Gruppen vorauf geht.

Die angenommene Bildung des Farbstoffes widerspricht scheinbar der von Nietzky[1] beobachteten Bildungsweise der Azine, nach welcher die durch Oxydation der Amidogruppen frei gewordenen Valenzen in die Parastellungen der zweiten Molekel eintreten. Dies würde im vorliegenden Falle nur auf der einen Seite der Molekel möglich sein. Doch ist es wohl kaum fraglich, dafs in dem vorliegenden Falle jene Regel überhaupt nicht in Betracht kommt, da dieselbe jedenfalls nur für Fälle gilt, wo mehrere Anlagerungsarten möglich sind. Vorläufig dürfte daher der fragliche Körper mit hoher Wahrscheinlichkeit als Trioxäthyltriphendioxyazin zu betrachten sein. Ob der Kern des Körpers mit dem von Seidel beobachteten Triphendioxazin identisch ist, scheint

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 3039.

mir zweifelhaft, da die Bildung desselben nicht genau die nämliche ist wie die jenes Körpers.

Dafs der fragliche Körper in der That die ihm zugeschriebene Konstitution hat, würde mit Sicherheit erst eine weitere Synthese dieses Körpers lehren. Letztere hoffe ich durch Sublimation eines Gemisches von Diamidohydrochinonmonoäthyläther, vielleicht auch von Diamidoresorcinmonoäthyläther und p-Amidophenetolsulfat zu bewirken. Leider ist es mir bis jetzt nicht möglich gewesen, obige Körper in einer für diesen Versuch ausreichenden Menge rein zu erhalten. Ich möchte mir daher vorbehalten, seinerzeit über den Erfolg dieser Versuche zu berichten.

Am Schlufs möchte ich noch auf die Möglichkeit hinweisen, an der Hand der Bildungsweise des beschriebenen Farbstoffes Näheres über den roten Farbstoff der Karbolsäure zu ermitteln. Schon diese Aussicht bewog mich, die Arbeiten über diesen Farbstoff weiter auszudehnen, als ursprünglich beabsichtigt war. Während der Ausführung obiger Versuche erschien eine Arbeit von E. Fabini[1] über den Farbstoff der Karbolsäure, in welcher sich die Angabe findet, dafs dieser Farbstoff sich bei Gegenwart von Ammoniak und von Metallsalzen durch Wasserstoffsuperoxyd und jedenfalls auch durch den Sauerstoff der Luft bildet. Nach Fabini bildet der die Karbolsäure färbende Körper in reinem Zustande ein schwärzliches Pulver, welches in seinem Verhalten ganz ähnliche Eigenschaften zeigt — Sublimierbarkeit, indigblaues, durch Wasser zersetzliches Sulfat — wie der im vorstehenden beschriebene Farbstoff. Es ist daher möglich, dafs in dem Karbolsäurefarbstoff ebenfalls eine stickstoffhaltige, vielleicht auch zu den Azinen gehörige Base vorliegt.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind kurz folgende:

I. Als Oxydationsprodukte des p-Amidophenoläthyläthers wurden beobachtet:
   a) eine Base der Formel $C_{24}H_{22}N_2O_5$;
   b) p-Azophenetol;
   c) ein bei 178° schmelzender Körper, vielleicht das p-Oxyazophenetol;
   d) Chinon, neben Essigsäure und Kohlensäure;
   e) harzartige Produkte und Oxalsäure.

[1] Pharm. Post 1891, No. I, p. 2.

II. Die blutrote Färbung des p-Amidophenoläthyläthers durch Oxydationsmittel beruht auf der Bildung von p-Azophenetol, neben Spuren des die Färbung beeinflussenden Farbstoffes $C_{24}H_{22}N_2O_5$.

III. Darstellung von p-Hydrazophenetol, Schmelzpunkt 118 bis 119°.

IV. Darstellung von p-Azooxyphenetol, Schmelzpunkt 136,6°.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Firma J. D. Riedel zu Berlin angefangen und beendet. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle sowohl der Firma J. D. Riedel meinen Dank auszusprechen für das rege Interesse, welches selbige meinen teilweise ein wenig über das fabrikatorische Interesse hinausgehenden Arbeiten entgegenbrachte, als auch im besonderen Herrn Dr. L. Scholvien zu Grünau für die Beschaffung des nötigen Ausgangsmaterials.

Berlin, den 20. April 1891.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöles.

Von Ulrich Eckart.

(Eingegangen den 13. VI. 1891.)

Von den Bestandteilen der Pflanzen bilden die flüchtigen Stoffe, und unter ihnen die ätherischen Öle, eine hervorragende und umfangreiche Abteilung organischer Körper. Dieselben haben von jeher das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen, aber erst in den letzten Jahrzehnten ist es gelungen, die chemische Natur einer grofsen Anzahl hiervon aufzuhellen und allgemeine Gesichtspunkte für die Klassifikation derselben sowie namentlich auch ihrer wichtigsten Bestandteile zu gewinnen.

Die einzelnen Glieder dieser mit dem Sammelnamen „Ätherische Öle“ bezeichneten Gruppe sind nicht von gleicher oder ähnlicher Zu-

sammensetzung, sondern gehören den verschiedensten Kategorieen chemischer Verbindungen an. Sie sind meist ein Gemenge mehrerer chemischer Verbindungen, Gemenge von Methan- und Benzolderivaten, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, Estern, Merkaptanen, Sulfiden und Bisulfiden, Nitrilen, Isosulfocyaniden, Aldehyden, Ketonen, Phenolen etc., so dafs das Gemeinsame ihres Verhaltens eigentlich nur in ihrer Flüchtigkeit und in ihrer Darstellung besteht.

Durch die hervorragenden Arbeiten von Wallach, Brühl etc. haben einzelne Gruppen, namentlich die Kohlenwasserstoffe und unter ihnen die Terpene, eine fast vollständige Klärung erfahren; ihre Konstitution fügt sie den Benzolderivaten ein. Nach neueren Untersuchungen scheinen unter den Terpenen isomere Kohlenwasserstoffe zu existieren, welche in die Reihe der Methanderivate gehören. Die Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthaltenden Öle verteilen sich auf die betreffenden Gruppen chemischer Verbindungen.

An der Erforschung der chemischen Zusammensetzung der ätherischen Öle hat das pharmaceutische Institut der Breslauer Universität sich seit langer Zeit ganz besonders beteiligt, und es entsprach ganz meinen Wünschen, als der Direktor dieses Instituts, Herr Geheimrat Professor Dr. Poleck, mir den Vorschlag machte, das Rosenöl, dessen chemische Natur noch vollständig unaufgeklärt war, zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung zu machen. Ein besonderes Interesse bot die Arbeit auch dadurch, dafs gleichzeitig Herr Dr. F. W. Semmler mit einer Arbeit über indisches Geraniumöl von Andropogon Schoenanthus beschäftigt war, das dem Rosenöl ähnlich erscheint und zu seiner Verfälschung benützt wird.

Vor dem Eingehen auf die chemische Zusammensetzung des Rosenöles dürfte es lohnend sein, die Geschichte und Darstellung desselben hier kurz zu beschreiben.[1]

Schon im Altertume war ein Rosenöl bekannt, und so gab Dioskorides im ersten Jahrhundert n. Chr. G. eine sehr umständliche Vorschrift für die Bereitung eines jedoch nur mit Rosen behandelten fetten Öles. Noch im vorigen Jahrhundert enthielten die Pharmakopöen Vorschriften zur Herstellung eines solchen Öles unter dem Namen *Oleum rosatum, Oleum rosaceum, Oleum rosarum.* Einige Zeit nach Dioskorides lernte man die Bereitung von Rosenwasser kennen, das in Persien bereits im Anfang des neunten Jahrhunderts im grofsen dargestellt wurde; so mufste

[1] Flückiger: Pharmakogn. d. Pflanzenr. 1883, p. 158.

z. B. die Provinz Farsistan von 810 bis 817 n. Chr. G. jährlich 30000 Flaschen Rosenwasser als Tribut nach Bagdad liefern. — Im Mittelalter war dasselbe wichtiger Handelsgegenstand. — Das Rosenöl selbst aber wurde erst 1574 oder vielleicht schon früher durch Geronimo Rossi in Ravenna entdeckt als ein äufserst wohlriechendes Öl, das sich butterartig auf dem Rosenwasser abscheidet. Im 17. Jahrhundert findet sich dasselbe in den deutschen Apothekertaxen. Angelus Sala lehrte Anfang des 17. Jahrhunderts die Darstellung des Rosenöles, läfst dasselbe mit dem Messer abheben und beschreibt das Öl als *candicante pinguedine, instar spermatis ceti.* — Unabhängig von Rossi wurde dasselbe 1612 in Indien durch Nour-Dhjihan Beygum, Gemahlin des Grofsmoguls Jehan Ghir oder Djihanguyr erkannt, die gelegentlich eines Gartenfestes in Srinagar in Kaschmir auf einem künstlichen Bache von Rosenwasser dasselbe als schaumig aufschwimmendes Öl mit eigener Hand sammelte und als Äther Djihanguyrs, Wohlgeruch Djihanguyrs bezeichnete.

In Persien wurde dasselbe in Mitte des 17. Jahrhunderts, besonders in Schiras, Farsistan und Kerman, im grofsen dargestellt; gegenwärtig jedoch scheint die Gewinnung desselben dort fast ganz aufgehört zu haben. Von Persien ging die Produktion des Rosenöles über Bassorah und Arabien nach Indien und wird jetzt noch in Kaschmir und in Ghazipur am Ganges sehr gepflegt. Die Hauptproduktion ist gegenwärtig in Rumelien, und es wird in der Gegend von Kazanlik in ca. 120 Dörfern mit 2500 Destillierblasen bei weitem der gröfste Teil der Gesamtproduktion, etwa 1900 bis 2400 kg, gewonnen. Der Anfang dieser Industrie im Balkan ist unbekannt und scheint in das 17. Jahrhundert zu fallen. Zur Darstellung des Rosenöles im Balkan wird besonders die rotblühende *Rosa Damascena f. trigintipetala,* eine zur *Rosa gallica* und *Rosa centifolia* gehörende Kulturpflanze, verwendet, die reicher an Öl ist als die weifse Varietät. Die frisch gepflückten Rosen werden in kupferverzinnten Kesseln mit der doppelten Menge Wassers übergossen, und wird nach Aufsetzen eines Helms etwa die Hälfte Wasser abdestilliert, welches nun das Rosenöl enthält. Um dasselbe zu konzentrieren, wird nun wieder ein Sechstel abdestilliert und dieses Destillat zur Abscheidung des Öles zwei Tage der Ruhe überlassen. Das obenaufschwimmende Rosenöl wird hierauf mittels kleiner blecherner Trichter getrennt und in kupferverzinnten Flaschen von 0,5 bis 5,0 kg Inhalt versandt. 1000 kg frischer Blätter geben etwa 160 bis 400 g Öl.

In den letzten Jahren wurden durch Schimmel & Co. in Leipzig auf einer Fläche von 180 preufsischen Morgen Rosenkulturen von *Centifolia major* mit grofsem Erfolg angelegt und aus 23000 kg frischer Rosen 4,5 kg Rosenöl dargestellt.[1] Dieses nach den vollkommensten Methoden durch Wasserdampf überdestillierte Öl, das mir mit vollster

[1] Schimmel & Co., Bericht Oktober 1890.

Garantie der Unverfälschtheit geliefert wurde, diente meinen Untersuchungen als Grundlage.

Neben diesem deutschen Rosenöl von Schimmel & Co. wurde noch reinstes türkisches, von Stearopten befreites Rosenöl Kazanlik, ebenfalls von der bewährten Firma Schimmel & Co., Leipzig, bezogen, untersucht. Auch für die Unverfälschtheit des letzteren bietet die genannte Firma volle Garantie.[1]

Das Rohöl.

Das deutsche Rosenöl, Destillat von 1890, ist bei gewöhnlicher Temperatur von Butterkonsistenz, zeigt eine grünliche Farbe infolge geringen Chlorophyllgehalts und den Schmelzpunkt 27° C. Der Geruch ist stark, aber sehr mild, etwas minzartig und viel feiner als der des türkischen Rosenöles. Das Rohöl besteht aus einem festen Körper, dem Stearopten, und flüssigen Bestandteilen; es enthält nur die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Mit Alkohol befeuchtetes Lackmuspapier wird durch dasselbe nicht verändert. Das Rohöl ist in Äther und Chloroform leicht löslich, schwer löslich aber infolge seines Stearoptengehalts in Alkohol und Eisessig.

Das türkische Rosenöl ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls erstarrt und zeigt im Durchschnitt einen Schmelzpunkt von 17 bis 22° C. Die Verschiedenheit des Schmelzpunkts ist bedingt durch den mehr oder weniger grofsen Stearoptengehalt und steht in direktem Verhältnis zu diesem. Der Stearoptengehalt ist abhängig vom kälteren oder wärmeren Klima. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 0,87 bis 0,89. In seinem übrigen Verhalten schliefst es sich ganz dem deutschen Rosenöl an.

Ausscheidung des Stearoptens.

Da zu einer Untersuchung des flüssigen Bestandteils des Rosenöles der Stearoptengehalt desselben nur hinderlich ist, so wurde dasselbe auf zweierlei Weise entfernt.

Erst wurde deutsches Rosenöl im Ölbad bis auf 120° C. erwärmt und dadurch ein von 79 bis 100° C. übergehendes Destillat, 5 Proz. des angewendeten Öles, erhalten. Hierauf wurde im Vakuum weiter destilliert, wobei das Stearopten vollständig zurückblieb. Im allgemeinen

[1] Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1889.

jedoch ist die Trennung nach der ein wenig modifizierten Angabe von Schimmel & Co. vorteilhafter. Diese Methode hat nur den Nachteil, dafs dabei das von 70 bis 100° übergehende Destillat nicht gewonnen werden kann. Das Rohöl wird hiernach in der fünffachen Menge 75proz. Alkohols bei 70 bis 80° C. gelöst, hierauf unter fortwährendem Umschütteln auf 0° abgekühlt, durch Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Stearopten befreit und letzteres mit kaltem, verdünntem Alkohol gut ausgewaschen. Die verdünnte Alkohollösung wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, und es blieb ein fast vollständig stearoptenfreies Rosenöl zurück.

Durch die eben beschriebene Behandlung wurde das Rosenöl in drei Teile getrennt:

1. der bis 100° übergehende Vorlauf, der bei der zweiten Methode verloren geht;
2. die übrige Menge des flüssigen Bestandteils, das „Eläopten";
3. das zurückbleibende Stearopten.

Den wesentlichsten Bestandteil des Rosenöles bildet die flüssige Hauptmasse, das Eläopten; dasselbe ist auch der Träger des Geruchs.

Der Vorlauf.

Der bis 100° C. übergehende Bestandteil des Rosenöles, etwa 5 Proz. des Ganzen, zeigte neutrale Reaktion und alkoholischen Geruch. Da sich der Vorlauf als stark wasserhaltig erwies, wurde mit Ätzkalk einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert und dann der Destillation unterworfen, wobei alles bei dem konstanten Siedepunkte von 78,5° C. überging.

Bei der Oxydation des ersten Destillats trat Essigsäure auf, die durch ihre saure Reaktion, ihren Geruch und noch deutlicher (bei Hinzufügen von Äthylschwefelsäure) durch die Essigätherbildung erkannt wurde. — Wurde das Destillat mit Jod in alkalischer Lösung behandelt, so bildete sich sehr leicht Jodoform. Durch diese beiden Reaktionen, wie durch den Siedepunkt und den Geruch erwies sich dasselbe mithin als Äthylalkohol.

Das natürliche Vorkommen dieses Alkohols in Rosenöl ist dadurch gesichert, dafs Schimmel & Co. vollkommenste Garantie boten, dafs bei Bereitung des deutschen Rosenöles kein Alkohol in Anwendung kommt.

Eigenschaften der nach Schimmel & Co. von Stearopten befreiten Öle.

Physikalische Eigenschaften. Das von Stearopten befreite deutsche Öl war auch noch grün gefärbt, hatte einen milden, äufserst angenehmen Geruch, etwas an Minze erinnernd, ein spez. Gewicht von 0,891 bei 11,5° C. und zeigte im Wild'schen Polaristrobometer eine Drehung nach links, deren genaue Bestimmung die grüne Farbe verhinderte. Dasselbe löste sich leicht in Äther, Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Eisessig.

Das türkische stearoptenfreie Rosenöl war von gelber Farbe, hatte etwas schärferen, ebenfalls an Minze erinnernden Geruch und ein spez. Gewicht von etwa 0,8804 bis 0,8813 bei 15° C. Es zeigte im Wild'schen Polaristrobometer bei 100 mm Säulenlänge: 2,7° nach links, bei 200 mm Säulenlänge: 5,4. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei deutschem Öl.

Allgemeines chemisches Verhalten. Schwefel und Stickstoff sind nicht nachweisbar, und sind nur kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Bestandteile vorhanden. Gegen Lackmusfarbstoff ist es indifferent, somit keine freie Säure anzunehmen; durch Eisenchlorid trat in alkoholischer und wässeriger Lösung keine Färbung ein, demnach sind phenolartige Körper kaum vorhanden. Kalilauge wirkte nicht ein. Alkoholisch ammoniakalische Silberlösung reduzierte sich nicht, daher ist kein Aldehyd zugegen. Mit Hydroxylamin konnte keine krystallinische Verbindung hergestellt werden, aromatische Ketone und Aldehyde konnten daher wohl kaum vorhanden sein.

Da metallisches Natrium sowohl vor wie nach der Rektifikation starke Wasserstoffentwickelung verursachte, konnte die Anwesenheit eines Alkohols vermutet werden.

Elementaranalysen.

I.	Deutsches Öl	0,1476 g	0,3919 g CO_2; 0,1512 g H_2O.
II.	Türk. Öl 1. Sendung	0,1296 g	0,3519 g CO_2; 0,1359 g H_2O.
III.	„ „ 1. „	0,1588 g	0,4294 g CO_2; 0,1685 g H_2O.
IV.	„ „ 2. „	0,17525 g	0,4735 g CO_2; 0,184 g H_2O.
V.	„ „ 2. „	0,2016 g	0,5422 g CO_2; 0,212 g H_2O.

Das stearoptenfreie Rohöl besteht demnach aus

	I.	II.	III.	IV.	V.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
C	72,41	74,05	73,74	73,69	73,32
H	11,38	11,63	11,75	11,66	11,68
O	16,20	14,32	14,49	14,65	14,99

Aus dem Befunde dieser Analysen konnte auf keinen bestimmten Körper geschlossen werden, und mufste erst eine fraktionierte Destillation ergeben, ob das Eläopten ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge war.

Destillation. Das Eläopten erwies sich als ein äufserst difficiler Körper. Es ist somit auch nicht ratsam, gröfsere Quantitäten als höchstens 20 bis 30 g auf einmal der Destillation zu unterwerfen, da hierbei die längere Dauer der Erwärmung die Entstehung eines nicht flüchtigen Rückstandes (bis etwa 20 und 25 Proz.) verursachen kann. So bewirkt auch die vorsichtige Trennung des Äthylalkohols durch Destillation jedesmal einen nicht unbedeutenden Verlust, indem ein Teil undestillierbar zurückbleibt und sich jedenfalls polymerisiert und oxydiert. Indessen bei gut geleiteter Destillation kleinerer Quantitäten ist das Eläopten bei einem Drucke von etwa 12 mm von 110 bis 120° vollständig flüchtig. Es wurden folgende Destillationen ausgeführt:

Destillation von 10 g deutschem, stearoptenhaltigem Rosenöl im Vakuum. Es ging fast alles Eläopten bei 18 mm Druck von 109 bis 116 bis 121° C. über, während das Stearopten zurückblieb.

Die Elementaranalysen dieses Destillates ergaben:

I. 0,1366 g Substanz 0,3868 g CO_2, 0,1393 g H_2O.
II. 0,1245 g „ 0,3526 g CO_2, 0,1307 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden: I.	II.	
C	77,92	77,22	77,24	Proz.
H	11,69	11,33	11,66	„

Bei der Rektifikation ging dasselbe vollständig von 110 bis 115° bei 18 mm Druck über, es ergaben jedoch die Analysen einen geringeren Kohlenstoffgehalt.

I. 0,1848 g 0,5171 g CO_2, 0,1929 g H_2O.
II. 0,1572 g 0,4404 g CO_2, 0,1667 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden: I.	II.	
C	77,92	76,31	76,40	Proz.
H	11,69	11,59	11,78	„

Bei einer Destillation von 23 g stearoptenfreien Öles, das behufs Trennung von dem Äthylalkohol zuerst auf 100° erwärmt worden war, blieben 5 g undestillierbarer, dickflüssiger Rückstand, der zuerst nur den Geruch nach Kohlenwasserstoffen zeigte, nach einigen Tagen aber wieder Rosengeruch vollkommen angenommen hatte.

Es wurden davon 4 Fraktionen aufgenommen.

I. Fraktion 110 bis 111° bei 16 mm Druck, noch wasser- und alkoholhaltig.

II. Fraktion 111 bis 114° bei 15 mm Druck.
III. Fraktion 115 bis 120°.
IV. Fraktion 120 bis 121,5°.

Eine Analyse der IV. Fraktion ergab für:

0,1825 g 0,5125 g CO_2, 0,1876 g H_2O,

entsprechend: C 76,59 Proz.
H 11,42 „

Etwa 10 g türkischen, stearoptenfreien Rosenöles gingen bei 12 mm Druck von 112 bis 120° C. vollständig über. Das erste übergehende Destillat war trübe, wasser- und alkoholhaltig und wurde nicht berücksichtigt. — Weitere vier Destillationen mit nur 10 bis 20 g zeigten denselben Verlauf, und destillierte der gröfste Teil meist von 112 bis 114° bei 12 mm Druck. Die Verbrennungen hiervon lieferten folgende Resultate:

I. 0,1397 g 0,5026 g CO_2, 0,1855 g H_2O.
II. 0,1397 g 0,3989 g CO_2, 0,1474 g H_2O.
III. 0,1170 g 0,3351 g CO_2, 0,1210 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:		
	Proz.	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.
C	77,92	77,84	77,87	78,11
H	11,68	11,70	11,72	11,49

Bei Anwendung gröfserer Quantitäten erhält man auch Fraktionen höheren Siedepunktes. Es wurden vier Destillationen mit je 40 bis 60 g ausgeführt:

I. Fraktion bis 110° bei 14 mm Druck, war wasser- und alkoholhaltig.
II. Fraktion 111 bis 116° bei 14 mm Druck.
III. Fraktion 116 bis 120° bei 14 mm Druck.
IV. Fraktion 120 bis 125° bei 14 mm Druck. Dann trat Zersetzung und Polymerisation ein.

Bei der Rektifikation ging die III. Fraktion von 114 bis 117° bei 15 mm Druck, die IV. Fraktion von 118 bis 121° bei 15 mm Druck vollständig über.

Die Analysen ergaben für

I. 0,259 g der 2. Fraktion 0,7231 g CO_2 und 0,2696 g H_2O.
II. 0,1867 g der 3. Fraktion 0,5292 g CO_2 und 0,1962 g H_2O.
III. 0,1262 g der 4. Fraktion 0,3558 g CO_2 und 0,1304 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:		
	Proz.	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.
C	77,92	76,73	77,30	76,89
H	11,68	11,65	11,68	11,48

Ein Versuch, 10 g türkischen Eläoptens aus dem Sandbade ohne Vakuum überzudestillieren, gab ein ungünstiges Resultat. Dasselbe verdunstete unter fortwährendem Steigen der Temperatur von 110 bis 198° C., dann trat Zersetzung ein. Es wurden drei Fraktionen aufgenommen. Eine Analyse des von 110 bis 195° erhaltenen Destillats ergab für

I. 0,232 g 0,578 g CO_2, 0,2158 g H_2O.

Die Verbrennung der Fraktion von 195 bis 198° C. für

II. 0,1535 g 0,4287 g CO_2, 0,160 g H_2O.

III. 0,1410 g 0,3949 g CO_2, 0,1454 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:		
	Proz.	I. Proz.	II. Proz.	III. Proz.
C	77,92	75,27	76,22	76,38
H	11,68	11,43	11,59	11,38

Aus allen diesen Analysen ergiebt sich für das Eläopten des deutschen wie des türkischen Rosenöles nur ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$.

Die Verbindung $C_{10}H_{20}O$, die nach W. Markownikoff (Ber. d. chem. Ges. 1890, 3191) im bulgarischen Rosenöl gefunden wurde, erfordert 76,92 Proz. C, 12,82 Proz. H, ein Wasserstoffgehalt, der mit meinen Befunden auch nicht annähernd übereinstimmt, während der zu geringe Kohlenstoffgehalt seinen Grund in der leichten Zersetzlichkeit oder vielleicht Oxydierbarkeit beim Erwärmen hat. Auch die weitere chemische Untersuchung schliefst die Formel $C_{10}H_{20}O$ vollständig aus.

Terpene konnten nicht nachgewiesen werden.

Das physikalische Verhalten der so erhaltenen Fraktionen des deutschen wie türkischen Materials zeigte, wie folgt, vollständige Identität. Es wurde bei beiden das spez. Gewicht, der Siedepunkt, das Brechungsvermögen, die Dispersion und Molekularrefraktion wie das Drehungsvermögen verglichen. Die Siedepunktbestimmung geschah nach Methode Siwoloboff (Ber. d. d. chem. Ges. 1886, 795), der Brechungsexponent wurde mit einem Abbé'schen Refraktometer bei Sonnenlicht bestimmt, die Molekularrefraktion wurde nach den von Professor Brühl angegebenen Werten und der Konstante $\frac{(n^2-1).P}{(n^2+2)d}$ berechnet, das Drehungsvermögen im Polaristrobometer von Wild bei 16,5° C. bestimmt.

Deutsches Eläopten.

spez. Gew.	bei Tempr.	Siedep.	Brech.-Exp.	Molek.-Refr.	Dispers.	Dreh.-Vermg.
0,8837	15° C. 18° C.	216°	1,4775 1,4719	49,28	12,5	— 2,8

Türkisches Eläopten.

II. Fraktion 0,8789	18° C.	216°	1,4710	48,97	12,0	— 2,7
III. Fraktion 0,8782	18° C.	217°	1,4718	48,98	11,7	— 2,7
IV. Fraktion			1,4725		11,1	

Gladstone giebt für das Eläopten den Siedepunkt 216° an, Bauer fand das Drehungsvermögen + 4°.

Der Brechungsexponent von 1,4775 und 1,471 ergiebt für die Molekularrefraktion die Werte 49,28 und 48,97. Berechnet man theoretisch die Molekularrefraktion einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Äthylenbindungen, so erhält man den Wert von 48,66; hiermit stimmt die gefundene Zahl genügend überein. Einen weiteren Beweis für eine zweimalige Äthylenbindung liefert das Additionsvermögen von Brom.

0,530 g reinen deutschen Eläoptens zweiter Fraktion wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und langsam eine frisch bereitete Lösung von 1,08 g Brom in 10 ccm Weingeist zugegeben. Es addierte sich alles Brom sofort, und verursachten nur die letzten Tropfen der Bromlösung eine Gelbfärbung. Nach einer Stunde wurde $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung zugegeben und 1,5 ccm davon verbraucht. Es hatten demnach 0,53 reinen deutschen Eläoptens 1,072 g Brom addiert, oder ein Molekül $C_{10}H_{18}O$ 3,9 Atome Brom, was ebenfalls auf zwei doppelte Bindungen schliefsen läfst.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer mit dem Eläopten bestimmt, das aus der Chlorverbindung durch alkoholische Kalilauge regeneriert war, und = 71,217 gefunden; das ergiebt für das Molekül 142,43 (theoret. 154).

Das allgemeine chemische Verhalten des rektifizierten Eläoptens war dasselbe wie vor der Destillation.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich für den Hauptbestandteil des Rosenöles, das Eläopten, ein Körper von der chemischen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, für den ich nach dem griechischen Worte „*ῥόδινος*“ rosig oder von der Rose stammend den Namen „Rhodinol“ vorschlage.

Chemische Verbindungen aus dem Rhodinol.

Um das Rhodinol weiter zu studieren, wurde versucht, eine Reihe anderer Verbindungen daraus darzustellen, und wurde dazu nur stearoptenfreies Öl verwendet.

a) Natriumverbindung. Zur Darstellung der Natriumverbindung wurden 10 g Rhodinol in 100 g reinen, über Natrium destillierten Benzols gelöst, und metallisches Natrium in Scheiben eingetragen. Es trat sofort eine starke Wasserstoffentwickelung ein, die allmählich schwächer wurde; alsdann wurde auf dem Wasserbade einige Tage digeriert, hierauf, nachdem keine Einwirkung mehr wahrgenommen werden konnte, die Benzollösung abgegossen, letztere durch Schütteln mit Wasser von dem Natriumhydroxyd befreit und schliefslich mit Kupfersulfat entwässert. Dieses Verfahren wurde mehrere Male mit derselben Lösung wiederholt und hierauf das Benzol verdunstet. Es restierte eine weiche, braune, amorphe Natriumverbindung von neutraler Reaktion, die sich leicht in Alkohol löste, schwerer in Äther und Benzol. Die Analysen ergaben zwar, dafs dieselbe unrein war, immerhin konnte aus dem Natriumgehalt geschlossen werden, dafs auf ein Molekül $C_{10}H_{18}O$ ein Atom Natrium eingetreten war.

0,1366 g Substanz ergaben 0,0943 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O$. Na:	Gefunden:
Na 13,06 Proz.	11,18 Proz.

Ein Versuch, die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ durch Wasser und Phosphorsäure wieder zu regenerieren, gelang nicht. Es wurde zu diesem Zwecke ein Teil der Natriumverbindung mit sehr verdünnter Phosphorsäure am Rückflufskühler gekocht und alsdann mit Wasserdämpfen überdestilliert. Es ging sehr wenig einer sauer reagierenden, öligen Verbindung über, die starken Geraniumgeruch zeigte. Leider war zu wenig erhalten worden, um eine Analyse davon ausführen zu können.

b) Rhodinolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$. Diese Chlorverbindung wurde durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in das Rhodinol erhalten. Das Öl trübte sich durch Bildung von Wasser und wurde dunkler. Nachdem dasselbe vollständig mit Salzsäure übersättigt war, wurde es mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und zur Bindung der freien Säure Calciumkarbonat zugegeben. Die ätherische Lösung wurde abfiltriert und im Vakuum abgedunstet. Die so entstandene Halogenverbindung war flüssig, gelbbraun, nur unter Zersetzung destillierbar

und konnte auch nicht durch Wasserdämpfe unverändert überdestilliert werden.

Alkoholische Silberlösung fällte das Chlor vollständig aus, und so konnte der Chlorgehalt durch Titration nach Volhard und Salkowski leicht ermittelt werden. Es mufs jedoch, nach Zugabe der Lösung von Silbernitrat in verdünntem Alkohol, zur vollständigen Fällung des Chlors 5 bis 10 Minuten im Wasserbade erwärmt werden.

Die Analysen ergaben:

I. 0,211 g Chlorid aus deutschem Öl brauchten 12,2 $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung.

II. 0,2342 g Chlorid aus türkischem Öl brauchten 13,76 $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:		Gefunden: I.	II.
Cl	20,55	20,52	20,84 Proz.

c) Rhodinoljodid, $C_{10}H_{17}J$. Läfst man auf 1 Volumen Rhodinol das dreifache Volumen konzentrierter Jodwasserstoffsäure von dem spez. Gewicht 1,96 im zugeschmolzenen Rohre während 3 Stunden bei 80 bis 90° einwirken, so tritt unter Wasserbildung ein Atom Jod an die Stelle der Hydroxylgruppe, ein und wird der Inhalt dickflüssig. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Es wurde alles in Alkohol gelöst, das freie Jod durch Natriumthiosulfat gebunden, mit Wasser verdünnt und im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten desselben blieb eine braune, terpenartig riechende Flüssigkeit, die sich nur unter teilweiser Zersetzung rektifizieren liefs. Das Jod war durch Silberlösung vollständig fällbar. Die Analyse ergab:

0,1812 g 0,2963 CO_2, 0,1093 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}J$:		Gefunden:
C	45,4	44,60 Proz.
H	6,4	6,70 „

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man einen gleichmäfsigen Strom trockenen Jodwasserstoffgases in Rhodinol bis zur Übersättigung einleitet. Auch hierbei tritt unter Trübung Wasserbildung auf. Nach dreistündigem Einleiten wurde nichts mehr absorbiert, die überschüssige Säure daher mit Soda neutralisiert, Benzol zugegeben, abfiltriert und das Benzol verdunstet. Die entstandene Flüssigkeit war dunkelrotbraun gefärbt und dickflüssig.

Aus dem Verhalten des Rhodinols zu Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff ersieht man an der Wasserbildung, dafs eine Hydroxylgruppe im Rhodinol vorhanden ist, die durch das betreffende Halogen ersetzt wurde.

Aus den angegebenen Analysen wird die Formel $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{17}J$ bestätigt.

Rhodinolchlorid mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade während 4 bis 6 Stunden erwärmt, giebt die ursprüngliche Verbindung, den Alkohol, wieder unter Bildung von Chlorkalium. Zur Trennung verdünnt man mit Wasser, scheidet die obenaufschwimmende ölige Verbindung im Scheidetrichter ab und rektifiziert dieselbe über Ätzkalistückchen im Vakuum. Der so regenerierte Alkohol geht bei 111 bis 114° bei 11 mm Druck über. Er hatte das spez. Gewicht von: 0,8689 bei 14° und die Dampfdichte: 71,2173, auf das Molekül 142,4.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1464 g	0,412 g CO_2	0,1514 g H_2O
II. 0,1391 g	0,3946 g CO_2	0,1444 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden: I.	II.
C 77,92 Proz.	76,74 Proz.	77,37 Proz.
H 11,69 „	11,42 „	11,53 „

Die so aus dem Rhodinolchlorid durch weingeistige Kalilauge erhaltene Verbindung ist, wie aus den Eigenschaften und den Analysen unzweifelhaft hervorgeht, der ursprüngliche Alkohol, das Rhodinol, während aus dem isomeren Geraniolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, bei gleicher Behandlung Geranioläther, $C_{20}H_{34}O$, entsteht (Jakobsen, Annal. 152 p. 238). Der dem Geranioläther entsprechende Rhodinoläther müfste enthalten:

C 82,75 Proz.
H 11,72 „

Ein Versuch, aus dem Jodalkyle durch weingeistige Kali- oder Natronlauge das Jod zu eliminieren und den Alkohol wieder zu erhalten, oder vielleicht infolge der reduzierenden Eigenschaft der Jodwasserstoffsäure ein Terpen daraus zu gewinnen, mifslang vollständig, auch bei Wiederholung des Verfahrens.

d) Die Cyanverbindung und Versuch der Darstellung einer kohlenstoffreicheren Säure. Es wurden zwei Versuche mit je 5 g Rhodinolchlorid und 3 g reinen Cyankaliums in einer Lösung von verdünntem Alkohol ausgeführt. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine sichtbare Reaktion eintrat, so wurde eine halbe Stunde auf dem

Wasserbade erwärmt und schliefslich durch Verdünnen mit Wasser im Scheidetrichter eine gelbe, ölige Verbindung abgeschieden. Da dieselbe sowohl mit starken Säuren wie mit Alkalien Ammoniak bildete, so konnte auf die Entstehung eines Nitrils geschlossen werden. Mit Salzsäure konnte keine krystallinische Verbindung erhalten werden.

Zur Darstellung einer Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt wurde obiges Produkt zwei Tage am Rückflufskühler mit alkoholischem Kali erwärmt, wobei sich Ammoniak entwickelte; hierauf wurde mit Phosphorsäure angesäuert und die sich ausscheidende Säure mit Wasserdämpfen überdestilliert. Es ging sehr wenig einer öligen Säure über, die ein in Wasser und Alkohol lösliches Natriumsalz bildete, welches mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag gab, der in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich war. Leider konnte der geringen Menge wegen keine Analyse ausgeführt werden.

e) Versuche zur Darstellung des Rhodinoläthers. 2 g Rhodinolchlorid wurden mit der dreifachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre während 3 Stunden auf 110° bis 120° erhitzt; es trat hierbei nur geringe Spaltung ein. — Die wässerige Schicht war von stark saurer Reaktion. Das oben schwimmende, dunkelbraune Produkt wurde durch Wasserdämpfe überdestilliert, hatte einen aromatischen Geruch und war noch stark chlorhaltig. Die Analyse ergab, dafs sich die Halogenverbindung nur sehr wenig zerlegt hatte:

0,1201 g 0,8057 g CO_2, 0,1181 g H_2O

entsprechend:

		$C_{10}H_{17}Cl$ erfordert theoretisch:
C	69,487	69,5 Proz.
H	10,926	9,8 „

Einige Gramm der Natriumverbindung des Rhodinols wurden mit Rhodinoljodid im zugeschmolzenen Rohre während 4 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich starker Druck. Die Ausbeute war sehr gering; das gebildete Produkt wurde durch Wasserdämpfe überdestilliert. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ergab die Analyse:

0,0649 g 0,1813 g CO_2, 0,0687 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{34}O$:	Gefunden:
C	82,75	76,18 Proz.
H	11,72	10,90 „

was nicht auf die Entstehung eines Äthers schliefsen läfst.

Vereinigt man gleiche Mengen Carbanil (Phenylisocyanat) mit Rhodinol, so tritt sehr geringe Erwärmung ein, die Flüssigkeit wird dunkler, und es scheiden sich Krystalle ab. Wird im Wasserbade einige Zeit, etwa eine halbe Stunde, erwärmt, so tritt die Bildung von Krystallen sehr schnell ein, und das Ganze erstarrt alsbald. Die Krystalle sind in Äther sehr schwer, in Weingeist leicht löslich und können deshalb durch Auswaschen mit Äther leicht von dem flüssig gebliebenen Teile getrennt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich den Schmelzpunkt 235° C., wodurch die Bildung von Carbanilid, dessen Schmelzpunkt bei 235° liegt, angezeigt wurde. Der flüssig gebliebene Teil gab auf Zusatz von Carbanil abermals Krystalle. Es wurde nun dasselbe im Überschufs zugefügt, auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, hierauf das noch unveränderte Carbanil durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade ebenfalls in Carbanilid übergeführt, mit Äther ausgezogen und dieser verdunstet. Auf diese Weise wurde ein gelbes, flüssiges Produkt gewonnen, welches nach zweimaliger Rektifikation farblos bei 17 mm Druck von 90 bis 140° überging. Dasselbe enthielt keinen Stickstoff.

Die Analyse ergab:

0,1204 g 0,3642 g CO_2, 0,1183 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{34}O$:		Gefunden:
C	82,75	82,50 Proz.
H	11,72	10,92 „

Es geht hieraus hervor, dafs sich keine Urethanverbindung gebildet hat, sondern dafs aus dem Carbanil Carbanilid entstanden ist, unter Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Rhodinol, und dafs aus diesem so der Äther $C_{20}H_{34}O$ entstand. Die Versuche mit deutschem und türkischem Rhodinol ergaben dieselben Resultate.

f) Versuche der Darstellung gemischter Äther. Durch Erhitzen der Natriumverbindung des Rhodinols mit Methyljodid wie auch mit Äthyljodid während einiger Stunden am Rückflufskühler fand keine Zerlegung statt.

Die Natriumverbindung wurde daher mit Methyljodid im Überschufs 3 Stunden lang auf 130° C. im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Es hatte sich Jodnatrium gebildet, und zeigte sich beim Öffnen der Röhre starker Druck. Von der entstandenen Verbindung wurde das un-

zersetzte Methyljodid abdestilliert, und diese selbst ging dann im Vakuum bei 40 mm Druck von 125 bis 145° über. Die Ausbeute war sehr schlecht, und die Analyse ergab, dafs ein sehr unreines Produkt vorlag. Wurde mit Äthyljodid die Natriumverbindung im zugeschmolzenen Rohre während 4 Stunden auf 150° erhitzt, so machte sich auch hier beim Öffnen der Röhre starker Druck bemerkbar. Die Verbindung destillierte bei 29 mm zwischen 130 bis 150° über, und es ergab die Analyse derselben:

0,2004 g 0,5569 g CO_2, 0,1976 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$:		Gefunden:
C	79,12	75,79 Proz.
H	12,087	10,96 „

Es kann mithin auf die Bildung eines Äthyläthers nicht geschlossen werden.

Benzoesäureester. 5 g türkischen Rhodinols, $C_{10}H_{18}O$, wurden mit 10 g Benzoylchlorid, C_6H_5COCl, am Rückflufskühler im Ölbade 20 Minuten bis auf 200° erhitzt, nach dem Erkalten mit Alkohol vermengt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Ein zweiter Versuch wurde ebenso ausgeführt, jedoch dabei nur längere Zeit auf etwa 130° erwärmt. Beide Male traten in dem dunkelbraunen Produkt reichlich Krystalle auf, die nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 121° und die Reaktionen der Benzoesäure zeigten. Es hatte somit ein Austausch stattgefunden zwischen der Hydroxylgruppe des Rhodinols und dem Cl des Benzoylchlorids.

Die Darstellung des Benzoesäureesters nach Liebermann wurde mit günstigem Resultate ausgeführt. Deutsches Rhodinol (1,2 g) wurde mit Benzoesäureanhydrid (2,00 g) auf 150° C. im Ölbade eine halbe Stunde lang erwärmt. Nach dem Erkalten war eine feste, weifse, krystallinische Masse entstanden, die flüssigen Benzoesäureester, Benzoesäure und überschüssiges Benzoesäureanhydrid enthielt. Diese Masse wurde nun in wenig Alkohol gelöst, sehr verdünnte wässerige Kalilauge so lange unter Umschütteln zugesetzt, bis die Reaktion nur schwach alkalisch war, dann wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser mehrere Male im Scheidetrichter ausgeschüttelt und mit Kupfersulfat entwässert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb der Ester als eine sehr schwach gelb gefärbte, neutral reagierende, flüssige Verbindung zurück.

Die Verbrennungen ergaben:

I. 0,1968 g 0,5678 g CO_2 und 0,1499 g H_2O,
II. 0,1542 g 0,4448 g CO_2 und 0,1736 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5CO_2(C_{10}H_{17})$:		Gefunden: I.	II.
C	79,457	78,68	78,67 Proz.
H	8,527	8,46	8,62 „

Wurde der Ester mit Wasserdämpfen überdestilliert, so trat eine schwachsaure Reaktion infolge teilweiser Zersetzung in Rhodinol und Benzoesäure auf.

Die Verbrennung ergab:

0,198 g S 0,5653 g CO_2 und 0,1620 g H_2O.

Gefunden:	
C	77,86 Proz.
H	9,09 „

Essigsäureester. Auf dieselbe Weise wie der Benzoesäureester wurde mit Essigsäureanhydrid ein flüssiger Essigsäureester dargestellt, dessen Analyse ergab:

0,1524 g 0,4155 g CO_2 und 0,1397 g H_2O.

Berechnet für $CH_3CO_2(C_{10}H_{17})$:		Gefunden:
C	73,46	74,35 Proz.
H	10,204	10,18 „

Merkaptan. Es wurde versucht, aus Rhodinol durch Phosphorpentasulfid direkt Cymol darzustellen, wie es z. B. bei Cineol, $C_{10}H_{18}O$, oder anderen ähnlichen Verbindungen nach Kraut und Wahlforss (Berichte 7. 1428) möglich ist.

Nach Pott (Berichte 2. 121) wurden 3,5 g Rhodinol mit 3 g gekörnten Phosphorpentasulfids einige Stunden der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte. Hierauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt; es entstand eine braune, zähe, in der Kälte starre Masse. Daraus wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen ein flüssiges Produkt erhalten, dasselbe aus dem Destillat durch Äther vollständig ausgeschüttelt und der Äther verdunstet. Die so erhaltene Verbindung wurde mit alkoholischem Kali behandelt, mit Wasser verdünnt, im Scheidetrichter abgeschieden und abermals rektifiziert. Das in sehr geringer Ausbeute resultierende Produkt war gelblich gefärbt, hatte einen intensiven Merkaptangeruch und

gab in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag. Hieraus kann auf die Bildung eines Merkaptans, nicht aber auf die von Cymol geschlossen werden.

g) Oxydationen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. 6 g türkischen Rhodinols wurden mit 6 g Kaliumbichromat in Stücken und 12 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) in einem Kolben vorsichtig im Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt. Die Einwirkung war eine sehr plötzliche und heftige. Das erhaltene Oxydationsprodukt wurde durch Wasserdämpfe überdestilliert, zeigte zwar veränderten Geruch, jedoch ergab die Analyse, dafs die Oxydation noch unvollständig war.

Es wurden daher abermals 6 g T. Rhodinol mit der doppelten Menge des Oxydationsgemisches zweimal ebenso behandelt, schliefslich einige Stunden auf 130° erwärmt und mit Wasserdämpfen überdestilliert. Die Ausbeute war sehr gering. Die Verbrennungen ergaben:

I. 0,1249 g 0,3588 g CO_2, 0,1158 g H_2O.
II. 0,1859 g 0,5412 g CO_2, 0,1748 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden: I.	II.
C	78,94	78,35	78,16 Proz.
H	10,52	10,30	10,45 „

Eine weitere Oxydation von 15 g T. Rhodinol wurde nach Dr. Semmler's Angabe (Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2965) ebenfalls mit Kaliumbichromat und sehr verdünnter Schwefelsäure in der Kälte unter beständigem Schütteln ausgeführt. Es wurde nach vollendeter Oxydation mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das so erhaltene, fast farblose Produkt war in Wasser wenig löslich, wurde im Scheidetrichter abgeschieden und gab mit Natriumbisulfitlösung eine krystallinische Verbindung. Letztere wurde abfiltriert, mit Äther ausgewaschen, mit Natriumkarbonat zersetzt und so ein flüssiger, farbloser, reiner Aldehyd von angenehmem, eigentümlich citronenartigem Geruch erhalten.

Auf dieselbe Weise wurde aus deutschem Rhodinol derselbe Aldehyd gewonnen.

Die Verbrennungen ergaben:

Türkisches Rhodinal.

I. 0,1618 g 0,4633 g CO_2, 0,1532 g H_2O.
II. 0,1571 g 0,4502 g CO_2, 0,1492 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:		Gefunden: I.	II.
C	78,94	78,09	78,15 Proz.
H	10,52	10,52	10,55 „

Deutsches Rhodinal.

I. 0,1461 g 0,4220 g CO_2, 0,1385 g H_2O.
II. 0,1532 g 0,4412 g CO_2, 0,1441 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:		Gefunden: I.	II.
C	78,94	78,76	78,58 Proz.
H	10,52	10,53	10,45 „

Dieser Aldehyd, für den ich den Namen „Rhodinal“ vorschlage, kennzeichnet sich als solcher durch Reduktion ammoniakalischen Silbernitrats unter Spiegelbildung, giebt mit Natriumbisulfit leicht eine charakteristische, weifse, silberglänzende Verbindung, ruft in einer mit schwefliger Säure entfärbten Fuchsinlösung die rote Farbe wieder hervor und oxydiert sich mit Platinmohr nach langem Stehen an der Luft zur Säure. Die physikalischen Bestimmungen wurden bei 15,5° C. vorgenommen. Das spez. Gewicht des deutschen Rhodinals ist 0,8984 bei 15,5° C., die Dispersion 6, der Brechungsexponent, sofort nach der Destillation bei Sonnenlicht bestimmt, 1,482. Letzterer verändert sich sehr schnell an der Luft und war nach 10 Minuten 1,4828, nach einer Woche 1,490. Aus der ersten Bestimmung berechnet sich nach den Brühl'schen Werten und der Formel $\frac{(n^2-1).\,P}{(n^2+2).\,d}$ die Molekularrefraktion von 48,23. Bei 16° C. hatte das türkische Rhodinal das spez. Gewicht 0,892, die Dispersion 4,4, den Brechungsexponenten 1,4847, worauf sich die Molekularrefraktion 48,81 berechnet.

$C_{10}H_{16}O$ mit 2 Äthylenverbindungen würde 47,65 erfordern; es liegt also die Differenz innerhalb der erlaubten Grenzen, da aufserdem zu beachten ist, dafs der Brechungsexponent des Aldehyds jedenfalls durch Polymerisation sich sehr schnell ändert und zu grofs wird.

Neben diesem Aldehyd entstand immer noch die betreffende Säure $C_{10}H_{16}O_2$ in geringer Menge. Wurde die mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung nach dem Abdestillieren des Aldehyds von dem Chromhydroxyd abfiltriert, mit Phosphorsäure angesäuert und abermals der Destillation unterworfen, so gingen geringe Mengen einer farblosen, sauer reagierenden, im Wasser etwas löslichen

Säure über. Das Destillat wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert, auf dem Wasserbade verdunstet, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und mit Silbernitrat das Silbersalz als weifser, voluminöser, in kaltem Wasser unlöslicher, in heifsem Wasser etwas löslicher Niederschlag erhalten. Derselbe wurde gut mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Durch Licht wird dieser Niederschlag rot. Bei einer Temperatur von 50 bis 70° tritt bereits Zersetzung und Silberreduktion ein.

Die Verbrennung ergab:

0,0653 g 0,1040 g CO_2, 0,0332 g H_2O, 0,0252 g Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
C	43,47 Proz.	43,43 Proz.
H	5,79 „	5,65 „
Ag	39,13 „	38,59 „

Es ist somit die dem Aldehyd entsprechende Säure entstanden, für die mir der Name Rhodinolsäure passend erscheint, und hierdurch der Beweis geliefert, dafs ein primärer Alkohol vorlag.

Weitere Oxydationsversuche wurden ausgeführt unter Anwendung von mehr Kaliumbichromat und Schwefelsäure, mit Kaliumbichromat und verdünnter Essigsäure, sowie mit Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte nach Pfeiffer (Ber. d. d. chem. Ges. 5. 699.). Doch ergaben alle diese Versuche keine gröfsere Ausbeute. Eine gute Ausbeute wurde erzielt durch Lösen von 7 g deutschen Rhodinols in dem dreifachen Volumen Eisessig und sehr langsames Hinzufügen einer verdünnten Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig, am besten unter Anwendung eines Scheidetrichters. Es mufs hierbei jedoch fortwährend geschüttelt und mit Eiswasser abgekühlt werden. Nach vollendeter Oxydation wird mit Natriumkarbonat die freie Säure abgestumpft, Wasser bis zur Lösung des Natriumacetats hinzugefügt, im Scheidetrichter der entstandene Aldehyd abgeschieden und durch Wasserdämpfe überdestilliert. Zur Reinigung desselben wird die Natriumbisulfitverbindung dargestellt und, wie vorher angegeben, weiter behandelt. Versuche, den Aldehyd durch alkoholische Kalilauge nach Richard Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2394) in die Säure überzuführen, blieben resultatlos, ein Verhalten, das bei Verbindungen mit offener Kette fast immer der Fall ist.

Mit Platinmohr versetzt, zeigte der Aldehyd erst nach wochenlangem Stehen an freier Luft saure Reaktion. Eine Oxydation des Aldehyds durch Silberoxyd zur Säure war nicht von erwünschtem Erfolg.

Tiefer greifende Oxydationen.

a) Oxydationen mit übermangansaurem Kalium. Es wurden nach dem Vorschlage von Dr. Semmler gleiche Teile Rhodinol und Kaliumpermanganat in einer Reibschale innig verrieben und dieses Gemenge in 1 l kochenden Wassers in kleinen Mengen eingetragen. Die Oxydation war eine sofortige, dabei trat ein eigentümlich stechender, die Schleimhäute sehr reizender Geruch auf. Bei einem zweiten Versuche wurde die Mischung in 1 l kalten Wassers eingetragen. Die vollständige Oxydation nahm hierbei einige Stunden in Anspruch. Das weitere Verfahren war bei beiden Oxydationen das gleiche. Nach dem Abfiltrieren des Manganniederschlages wurden die alkalisch reagierenden Lösungen eingedampft und die zurükgebliebenen Kaliumsalze mit Phosphorsäure angesäuert, wobei Kohlensäure entwich. Es wurde nun mit Wasserdämpfen überdestilliert, die übergehenden freien Säuren mit Natriumkarbonat neutralisiert und wieder eingedampft.

In dem so erhaltenen Produkt wurden nachgewiesen — durch die Bildung eines Esters, nach Zusatz von Äthylschwefelsäure: Spuren einer höheren Fettsäure —, durch die Reaktion mit Eisenchlorid und ebenfalls durch die Esterbildung: Essigsäure und durch die Reduktion von Silbernitratlösung: Ameisensäure. Als nicht flüchtige Säure konnte Oxalsäure durch Bildung von oxalsaurem Calcium nachgewiesen werden.

b) Oxydation von Rhodinol mit einer schwach alkalischen Permanganatlösung. Es wurden 10 g Rhodinol mit 200 g Wasser durchgeschüttelt und 200 g einer schwach alkalischen Permanganatlösung (1 : 25) allmählich und unter fortwährendem Umschütteln hinzugegeben, wobei schwache Wärmeentwickelung eintrat. Nach einem Tage wurde der Manganniederschlag mit dem nicht oxydierten Öle abfiltriert und abermals mit 200 g Permanganatlösung oxydiert. Die Mischung erwärmte sich wiederum etwas. Nun wurde der entstandene Niederschlag nach dem Abfiltrieren ein drittes Mal ebenso mit Permanganatlösung behandelt. Das erste Filtrat war schwach gelb gefärbt, das zweite fast und das dritte ganz farblos. Die drei

Filtrate wurden vereinigt, eingedampft, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die dadurch freigewordenen Säuren mit Wasserdampf in drei Fraktionen überdestilliert. Jede Fraktion wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und eingedampft. In den Destillaten konnte Buttersäure an dem charakteristischen Estergeruch und Fällung mit Silbernitrat, sowie aufserdem noch Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Ein Geruch nach Baldriansäure trat nur schwach bei der Esterbildung der Buttersäure auf.

Die Lösung der nicht flüchtigen Bestandteile wurde mit Kalilauge neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise konnte eine braune, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche, sirupartige Substanz von neutraler Reaktion und bitterem Geschmack erhalten werden, die keine Krystallisation zeigte, ohne Rückstand mit nicht rufsender Flamme sehr leicht verbrannte, Silber reduzierte, aber mit Natriumbisulfitlösung oder Phenylhydrazin in Natriumacetatlösung keine krystallinischen Verbindungen einging. Auch mit Baryumchlorid, Bleiacetat und Kupfersulfat konnten keine schwer löslichen Verbindungen erhalten werden. Metallisches Natrium bewirkte starke Wasserstoffentwickelung. Es spricht die letzte Reaktion für Anwesenheit eines Alkohols; die Elementaranalyse ergab:

0,1151 g 0,1786 g CO_2, 0,0868 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{14}O_5$:		Gefunden:
C	43,37	42,12 Proz.
H	8,43	8,38 „

Die Oxydation war also tief eingreifend verlaufen; es war eine Methyl- und eine Propylgruppe abgespalten und alle doppelten Bindungen durch OH ersetzt; es scheint ein fünfwertiger Alkohol entstanden zu sein. Derselbe läfst sich nicht unzersetzt destillieren. — Wurde Rhodinol unter Abkühlung in Eiswasser mit Kaliumpermanganat oxydiert, so trat keine so tief gehende Zersetzung ein. Wurde dieses Oxydationsprodukt mit Salpetersäure — Schwefelsäure bei 0° behandelt, so schied sich beim Verdünnen mit Wasser kein Salpetersäureester ab.

Bei der weiteren Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfiel der Körper in Kohlensäure und Oxalsäure; auch durch Behandeln mit Silberoxyd konnten keine anderen Säuren aus ihm erhalten werden.

Es wurden weiterhin Versuche angestellt, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade eine Säure zu erhalten; aber

auch dies war ohne Erfolg, ebenso wie Oxydationsversuche mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung sowie mit Chromsäuregemisch.

Um eine bessere Ausbeute an flüchtigen Säuren zu erhalten, wurde nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte das unzersetzte Öl wie das Zwischenprodukt $C_6H_{14}O_5$ mit Äther entfernt. In der wässerigen Lösung wurden die bei der Oxydation entstandenen Säuren mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und durch Äther ausgeschüttelt. Aber auch auf diese Weise konnten keine neuen oder besseren Resultate erzielt werden.

Eine weitere Oxydation wurde, wie Volhard (Annal. 259, 378) angegeben, in Eiswasser mit alkalischer Permanganatlösung ausgeführt. Auch in neutraler Lösung bei 0° wurde oxydiert. 5 g D. Rhodinol wurden mit 200 g Wasser von 0° durchschüttelt und hierauf nach und nach eine Lösung von 5 g Permanganat in 4 l Eiswasser langsam unter beständiger Abkühlung auf 0° zugegeben. Weiteres Verfahren wie vorher.

Ein letzter Versuch wurde in saurer Lösung in der Art angestellt, dafs erst 5 g T. Rhodinol mit 1 l Eiswasser durchschüttelt und nach und nach 5 g Kaliumpermanganat in 3 l kalten Wassers von 0° gelöst, zugefügt wurden. Es entstand ein brauner, flockiger Niederschlag, der behufs weiterer Oxydation in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurde. Von dieser Lösung wurde ein Drittel abdestilliert, welches die flüchtigen Säuren enthielt.

Es entstanden mithin bei der Oxydation mit Permanganat ein wahrscheinlich fünfwertiger Alkohol, $C_6H_{14}O_5$, und folgende Säuren: Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

c) Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. 5 g Rhodinol wurden mit einem halben Liter einer reinen, 3- bis 5proz. Wasserstoffsuperoxydlösung unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade 6 Stunden digeriert. Hierauf wurde die Lösung durch Abdestillieren konzentriert und das mitübergehende Öl, nachdem es im Scheidetrichter abgeschieden, zur weiteren Einwirkung zurückgegeben. Nach genügender Konzentration wurde die wässerige, sauer reagierende Lösung von dem noch nicht oxydierten Öle durch Filtration getrennt und im Vakuum vollständig verdunstet. Es blieb ein sirupöser, stark sauer reagierender Rückstand, der über Schwefelsäure allmählich zu einer weifsen Masse erstarrte. Dieselbe liefs beim Verbrennen einen Rückstand.

Es war eine Säure entstanden, die mit Wasserdämpfen nur sehr wenig flüchtig war. Die wässerige Lösung hiervon wurde mit Baryumhydroxyd neutralisiert, auf dem Wasserbade verdunstet und mit Äther ausgewaschen. Das so entstandene Baryumsalz war weifs, etwas hygroskopisch und zersetzte sich leicht beim Wiederauflösen und Eindampfen, so dafs dasselbe nicht weiter gereinigt werden konnte. Die Analysen zweier Baryumsalze aus verschiedenen Oxydationen und Darstellungen ergaben:

I. 0,1038 g 0,1147 g CO_2, 0,0467 g H_2O, 0,0408 g $BaCO_3$.
II. 0,1937 g 0,1996 g CO_2, 0,077 g H_2O, 0,076 g $BaCO_3$.

Berechnet für $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$:	Gefunden: I.	II.
Ba 27,64	28,22	27,91 Proz.
C 29,10	30,14	30,55 „
H 4,44	5,00	4,46 „

Der Barytgehalt wurde aus dem bei der Verbrennung zurückgebliebenen Baryumkarbonat berechnet.

Aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure die reine Säure darzustellen, gelang nicht.

Fernerhin wurde versucht, durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat das betreffende Silbersalz zu erhalten. Der dabei entstandene Niederschlag reduzierte sich aber sehr bald und konnte daher zur Analyse nicht verwendet werden. Aus dem ganzen Verhalten folgt, dafs eine nur wenig flüchtige, leicht zersetzliche einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ entstanden ist. Dieselbe entspricht dem fünfwertigen Alkohol $C_6H_{14}O_5$, der durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten wurde. Andere Säuren konnten nicht nachgewiesen werden.

d) Oxydation durch Salpetersäure. 1,5 g T. Rhodinol wurden mit 4 g 30proz. Salpetersäure zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt. Bei dem Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Es hatte sich eine schmierige, brenzlich riechende Masse ausgeschieden, die mit Natriumkarbonatlösung auf dem Wasserbade digeriert wurde, um alle Säuren als Natriumsalze zu lösen. Dann wurde abfiltriert, mit Schwefelsäure zersetzt und die flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen überdestilliert.

Es war in das erste Destillat etwas Säure übergegangen, die einen angenehmen, fruchtartigen Estergeruch hatte, im zweiten und dritten

Destillat waren Essigsäure und Ameisensäure nachzuweisen. Nichtflüchtige Säuren wurden nicht erhalten.

Reduktionsversuche.

a) Darstellung von Kohlenwasserstoffen. Es wurde nach Angabe von Bauer[1] versucht, das Rhodinol in einer Lösung von verdünntem Alkohol durch Zink und Salzsäure zu reduzieren. Obwohl die Einwirkung einige Tage dauerte, gelang es doch nicht, einen festen Bestandteil, das Stearopten, zu erhalten. Weitere Versuche, das Rhodinol in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium zu reduzieren oder durch Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf die Halogenverbindungen einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, blieben erfolglos.

5 g T. Rhodinolchlorid[2] wurden mit 2,8 g Anilin auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich eine braune Krystallmasse gebildet, die noch flüssige Anteile enthielt. Da die Krystalle in Äther unlöslich waren, so konnte der flüssige Bestandteil durch Äther leicht entzogen werden. Aus demselben schieden sich nach abermaligem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Krystalle mehr aus. Um das flüssige Produkt von Anilin zu befreien, wurde dasselbe mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Wasserdämpfen überdestilliert, mit Äther aufgenommen und diese Lösung mit Kupfersulfat entwässert. Nach Verdunsten des Äthers wurde versucht, das etwa entstandene Terpen über Natrium zu rektifizieren. Es trat bei dem Versetzen mit Natrium eine sehr starke Wasserstoffentwickelung ein, und wurde alles fest, so dafs nur mit Äther extrahiert werden konnte. Diese Lösung wurde im Vakuum von Äther befreit und ergab ein gelbes, nach Terpen riechendes Produkt. Die Verbrennungen hiervon liefsen auf die Bildung eines Terpens $C_{10}H_{16}$ schliefsen, während die in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystalle sich als salzsaures Anilin erwiesen.

b) Einwirkung von saurem Kaliumsulfat. 7 g T. Rhodinol wurden mit vorher getrocknetem, fein gepulvertem, saurem Kaliumsulfat versetzt, bis ein Brei entstand und hierauf in einem Ölbade bei 170 bis 180° eine Viertelstunde am Rückflufskühler erwärmt. Es entwickelte

[1] J. 1872, 817.
[2] O. Wallach Annalen d. Chem. 230.

sich hierbei schweflige Säure. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt; es löste sich das Kaliumsalz auf, und auf der Lösung schied sich ein braunes Produkt ab, das mit Wasserdämpfen überdestilliert wurde. Die Ausbeute war sehr gering, und es blieb der gröfste Teil als schmierige Masse zurück. Bei einem weiteren Versuche wurde das entstandene braune Produkt nach Auflösen des Kaliumsalzes in Wasser im Scheidetrichter abgeschieden und im Vakuum überdestilliert. Auch hierbei war die Ausbeute sehr gering. Die so erhaltenen farblosen Produkte wurden schliefslich ohne Vakuum destilliert und gingen hauptsächlich zwischen 176 bis 182° über. Die Analysen beider Produkte ergaben:

I. 0,1155 g 0,3648 g CO_2, 0,1192 g H_2O
II. 0,1174 g 0,3681 g CO_2, 0,1204 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden: I.	II.
C	88,23	86,14	85,5 Proz.
H	11,76	11,46	11,3 „

Es waren somit Terpene entstanden, die jedoch noch unrein waren.

c) Einwirkung von Zinkchlorid. Durch tropfenweises Zufügen von 5 g Rhodinol zu geschmolzenem Zinkchlorid und Destillation im Vakuum konnte, da bei der hohen Temperatur sich der gröfste Teil vollständig zersetzte, nur wenig bläuliches, fluorescierendes, noch unreines Terpen erhalten worden. Die Analysen ergaben:

I. 0,2120 g 0,6540 g CO_2, 0,2238 g H_2O,
II. 0,2154 g 0,6603 g CO_2, 0,2269 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden: I.	II.
C	88,23	84,13	83,56 Proz.
H	11,76	11,73	11,71 „

d) Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid. Phosphorsäureanhydrid wirkte je nach den Umständen verschieden ein. Es wurden in 5 g T. Rhodinol zunächst 2 g Phosphorsäureanhydrid in kleinen Mengen eingetragen, wobei bei dem jedesmaligen Zusatz bis zum Ende der Reaktion starke Wärmeentwickelung eintrat. Hierauf wurde im Vakuum fraktioniert. Erstes Destillat bei 18 mm Druck von 64 bis 76° übergehend; die Analyse ergab:

0,2043 g 0,5881 g CO_2, 0,2226 H_2O

entsprechend:

C 78,507 Proz.
H 12,1063 „

Zweite Fraktion, hauptsächlich von 180 bis 185° bei 18 mm Druck übergehend, zeigte blauen Dichroismus und hatte ein spez. Gewicht von 0,9196 bei 15° C. Die Analyse ergab für

0,2375 g 0,7618 g CO_2, 0,2540 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:
C	88,24	87,48 Proz.
H	11,76	11,88 „

Bei einem zweiten Versuche wurde Phosphorsäureanhydrid erst in einen Kolben gegeben, der in einer Kältemischung stand, und hierauf das T. Rhodinol zugegeben, welches durch langsames Herunterfliefsen an der Wandung des Kolbens gekühlt wurde. Darauf wurde im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid destilliert; das Destillat zeigte keinen Dichroismus.

Die Hauptmenge ging bei 121 bis 140° bei 13 mm Druck über.

Die Verbrennung ergab:

0,1142 g S 0,3666 g CO_2, 0,1232 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:
C	88,24	87,55 Proz.
H	11,76	11,99 „

Ein dritter und vierter Versuch wurde mit Rhodinollösungen und Phosphorsäureanhydrid ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde Phosphorsäureanhydrid mit leicht siedendem Petroläther überschichtet und eine Lösung von Rhodinol in dem 7fachen Volumen Petroläther unter Abkühlung in Eiswasser langsam zugegeben. Nach zwei Stunden wurde die Lösung abfiltriert, mit Natriumkarbonat entsäuert, im Wasserbade der Petroläther verdunstet und das zurückbleibende Terpen öfters, schliefslich über Natrium ohne Vakuum rektifiziert. Auf diese Weise wurden mehrere Terpene erhalten, ein von 175 bis 182° siedendes Terpen und dann höher siedende, die jedenfalls polymerisiert waren.

Die Analyse des von 175 bis 182° siedenden Terpens ergab:

I. 0,1423 g 0,4568 g CO_2, 0,1534 g H_2O.
II. 0,08713 g 0,2789 g CO_2, 0,0926 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden: I.	II.
C	88,23	87,55	87,58 Proz.
H	11,76	11,98	11,81 „

Dieses Terpen hatte angenehmen Citronengeruch und gab mit Essigsäure und Schwefelsäure eine rote Farbenreaktion. Das spez. Gewicht ist bei 16° C. 0,8263, während das der bisher bekannten Terpene bei 20° C. im Durchschnitt 0,846 ist.

Der Brechungsexponent ist 1,4775, die Molekularrefraktion ergiebt nach Brühl'schen Werten 46,56. $C_{10}H_{16}$ mit drei Äthylenbindungen hat die Molekularrefraktion 46,88; es müfste aus diesen beiden Werten somit geschlossen werden, dafs durch die Anhydrierung eine neue doppelte Bindung entstanden und die Kette offen geblieben ist, analog dem Verhalten des Geraniols nach F. W. Semmler (Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 683). Gegen die Annahme eines solchen neuen Terpens spricht jedoch sowohl der angenehme, citronenartige Geruch, das leichte Verharzen desselben, als auch der Siedepunkt und namentlich die krystallographische Beschaffenheit und der Schmelzpunkt des Tetrabromids.

Addiert man nach Wallach zu dem Terpen Brom in ätherisch-alkoholischer Lösung, so werden vier Atome Brom für ein Molekül $C_{10}H_{16}$ aufgenommen, und es entstehen wohlausgebildete, farblose, rhombische Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigäther den Schmelzpunkt 125° haben, was auf die Bildung von Dipenten schliefsen läfst. Herr Professor Hintze hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung des Tetrabromids selbst auszuführen b(010) d(101).

dd = (101) $(\bar{1}01)$ — 81° 17′ Dipenten Wallach[1]
gefunden: — 81° 16′ Dipenten aus dem Rhodinol.

Die Prismen sind nicht meſsbar, aber in derselben schilfartigen Weise gestreift. Auch das optische Verhalten ist dasselbe wie von Wallach's Dipenten. Es ergab demnach diese Bestimmung die vollständige Identität mit dem Dipenten Wallach's.

Aus diesem Verhalten zum Phosphorsäureanhydrid geht hervor, dafs bei der Einwirkung stark wasserentziehender Mittel auf Rhodinol Ringbildung stattfindet und ein Terpen der Limonengruppe, Dipenten,

[1] Grothe's Zeitschrift 10, 255.

gebildet wird, das, je nach den Umständen, sich teilweise oder vollständig polymerisiert.

Ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, der vielleicht bei einem ebenfalls vorhandenen Körper $C_{10}H_{20}O$ auftreten könnte, war nicht nachweisbar.

$C_{10}H_{18}$ erfordert theoretisch:

C	86,9 Proz.
H	13,05 „

Spaltungsversuche.

a) Durch Wasser. 5 g Rhodinol wurden mit 5 g Wasser eine Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre auf 180° C. erhitzt. Bei Anwendung höherer Temperatur wurde einige Male die Glasröhre zertrümmert. Beim Öffnen zeigte sich kein Druck, und es reagierte das Wasser auch nicht sauer. Das so behandelte Rhodinol destillierte bei 24 mm Druck von 120° bis 122° mit unbedeutendem Rückstande vollständig über.

Die Verbrennung ergab für

0,183 g 0,5143 g CO_2, 0,1922 g H_2O,

entsprechend:

		Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:
C	76,65	77,92 Proz.
H	11,67	11,69 „

Somit war keine Veränderung eingetreten, und ist hiernach anzunehmen, dafs das Rhodinol kein Ester ist.

b) Durch Ätznatron. Einige Gramm Rhodinol wurden mit Stückchen von Ätznatron im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich kein Druck, aber ein Geruch nach Kohlenwasserstoffen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter getrennt. Der wässerige Auszug trübte sich beim Ansäuern; bei der Destillation gingen flüchtige Säuren über, wenn auch nur in sehr geringer Menge, so dafs es nicht lohnend war, eine Analyse davon auszuführen.

I. Destillat bei 18 mm Druck von 105 bis 116° war wasserhaltig.
II. Fraktion von 116 bis 120° bei 18 mm Druck.
III. Fraktion von 120 bis 125° bei 18 mm Druck.
Die Analysen ergaben für die II. Fraktion:

0,2159 g, 0,5918 g CO_2, 0,2332 g H_2O.

Entsprechend: C 74,28 Proz.
H 12,00 „

III. Fraktion:

0,1801 g 0,5162 g CO_2, 0,1974 g H_2O.

Entsprechend:		Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:
C	78,27	77,92 Proz.
H	12,18	11,69 „

Es kann hiernach nur auf eine sehr geringe Spaltung geschlossen werden.

c) Durch Natronkalk. Es wurden einige Gramm Rhodinol mit gekörntem Natronkalk im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Es entstand kein Druck, und trat wieder starker Geruch nach Kohlenwasserstoffen auf. Der wässerige Auszug enthielt geringe Mengen flüchtiger Säuren. Die ölige Schicht wurde entwässert und im Vakuum destilliert.

I. Fraktion 110 bis 112° bei 18 mm Druck.
II. Fraktion 112 bis 125° bei 18 mm Druck.

I. Fraktion:

0,2646 g 0,7458 g CO_2, 0,2848 g H_2O.

II. Fraktion:

0,123 g 0,3478 g CO_2, 0,1334 g H_2O.

	I.	II.
C	76,87	77,11 Proz.
H	11,95	12,05 „

Es war somit auch hier keine bemerkenswerte Spaltung erzielt.

d) Durch Calciumoxyd und Calciumhydroxyd. 8 g eines Gemenges von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd wurden auf 150° erhitzt, 4 g T. Rhodinol tropfenweise zugegeben und erkalten gelassen. Hierauf wurde ein ätherisch-alkoholischer Auszug gemacht und der Ätheralkohol verdunstet, wodurch eine braune, klebrige Masse zurückblieb, die in Wasser ganz unlöslich war. Diese wurde der Destillation unterworfen.

Von dem Destillat, welches bei 16 mm Druck zwischen 114 bis 140° C. überging, ergab die Analyse:

0,22618 g 0,6402 g CO_2, 0,2296 g H_2O.

Entsprechend:		Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:
C	77,19	77,92 Proz.
H	11,27	11,69 „

Es lag somit ebenfalls fast unverändertes Rhodinol vor.

Der wässerige Auszug wurde, nachdem zur Abscheidung des Calciumhydroxyds Kohlensäure durchgeleitet war, auf dem Wasserbade

eingedampft, mit Wasser wieder aufgenommen und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es entstand eine milchige Ausscheidung von Isovaleriansäure, deutlich am Geruche erkennbar.

e) Durch Ätzkali. Ein Versuch, durch Schmelzen von Ätzkali im Silbertiegel und tropfenweises Hinzufügen von Rhodinol eine Spaltung zu erzielen, hatte keinen Erfolg, da bei demselben nur schwer eine innige Berührung erzielt werden konnte. Daher wurde Ätzkali in einem Kolben, in dessen Kork ein langes Trichterrohr eingefügt war, bis zum Schmelzen erhitzt, das Rhodinol durch das Trichterrohr nach und nach zugegeben und, wie sich als vorteilhaft herausstellte, etwa eine Viertelstunde mit dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd durchgeschüttelt. Die flüchtigen Produkte kühlten sich in dem langen Rohre genügend ab. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert und im Scheidetrichter die ölige Schicht getrennt. Der filtrierte, wässerige, neutrale Auszug wurde fraktioniert, durch Schwefelsäure zersetzt und jedesmal die frei gewordene Säure abdestilliert.

I. Destillat enthielt Valeriansäure, die nachgewiesen wurde durch ihren charakteristischen Geruch und den ihres Esters, durch die Fällung mit Silbernitrat und Verbrennung des Silberniederschlages

0,1068 g hinterliefsen 0,0533 Ag.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:	Gefunden:
Ag 51,5 Proz.	49,9 Proz.

II. Destillat: Neben Valeriansäure wurde Essigsäure nachgewiesen durch ihre Reaktionen: 1. mit Äthylschwefelsäure, 2. mit arseniger Säure, 3. mit Eisenchlorid.

III. Destillat: Essigsäure und Ameisensäure. Letztere charakterisiert durch die Reduktion von Silbernitratlösung und den Niederschlag mit Quecksilberchlorid.

Als nicht flüchtige Säure konnte Oxalsäure durch Calciumsulfatlösung nachgewiesen werden.

Über das Stearopten.[1]

Das Erstarren des Rosenöles wird durch ein Stearopten bedingt, welches vollkommen farb- und geruchlos ist. Es kommt in verschiedenen Verhältnissen von etwa 20 bis 68 Proz. in dem Öle vor.

[1] Flückiger, Pharmakogn. 1883. Flückiger, Pharm. Chem. 1888.

Nach Flückiger krystallisiert dasselbe im hexagonalen System, schmilzt bei 32,5° und destilliert nicht unter 350° unzersetzt über. Verbrennung und Dampfdichte ergaben einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$; durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure resultiert Bernsteinsäure, riechende Fettsäuren und Oxalsäure. Es scheint demnach das Rosenstearopten ausnahmsweise der Reihe der Fettkörper anzugehören.

Nach einer Mitteilung in dem Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890 ist es daselbst durch Krystallisation bei verschiedener Temperatur gelungen, zwei Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 23° und 40° aus türkischem Stearopten und von 22° und 40° bis 41° aus deutschem Stearopten zu erhalten; daraus wird der Schluſs gezogen, daſs das Rosenölstearopten ein Gemenge von homologen Kohlenwasserstoffen sei.

Ich kann die Anwesenheit von zweierlei Stearopten nur bestätigen und behalte mir die weitere Untersuchung desselben vor. Wie Flückiger vermutet, stammt das Stearopten von der Epidermis der Kelche und Blumenblätter der Rosen. Das Rosenöl aus kälteren Gegenden ist stearoptenreicher als das aus wärmeren. Es schwankt aber auch der Stearoptengehalt im Rosenöl derselben Gegend in verschiedenen Jahren. Folgende Tabelle giebt eine Übersicht über den Schmelzpunkt des Rosenöles, den Stearoptengehalt und den Schmelzpunkt des letzteren.

	Schmelzpunkt Celsius	Stearopt.-Gehalt Proz.	Schmelzpunkt des Stearopten Celsius
[1]Engl. Rosenöl, in Hanburys Laboratorium destilliert	32°	68	—
[1]Rosenöl aus der Umgegend von Paris	29°	—	—
[2]Deutsches Rosenöl, 1888	—	34	35 bis 35,5°
[2] „ „ 1887	—	32,5	36 bis 36,5°
„ „ 1890	27°	26,3	36 bis 36,5°
[1]Rosenöl, Grasse	23°	—	—
[1]Indisches Rosenöl	20°	—	—
[1]Türkisches Rosenöl nach Bauer	16 bis 17°	—	—
[1] „ „ „ Flückiger		bis 20	—
[2]Türkisches Rosenöl, 1889	—	15	—
[2] „ „ 1888	—	14	33,5 bis 34°
[1] „ „ 1887	—	12 bis 13	34 bis 35°
[1] „ von Hanbury untersucht	18°	7	—

[1] Flückiger, Pharmakogn. 1883.
[2] Schimmel & Co., Ber.

Aus dieser Tabelle ist deutlich ersichtlich, dafs der Schmelzpunkt des Öles abhängig ist von dem Stearoptengehalt. Ferner geht daraus hervor, dafs der Schmelzpunkt des Stearoptens nicht überall derselbe ist, sondern dafs bei gröfserem Stearoptengehalt der Schmelzpunkt niedriger liegt. Der Unterschied in dem Schmelzpunkt des Stearoptens spricht ebenfalls dafür, dafs das Stearopten nicht von einheitlicher Beschaffenheit ist.

Schlufs.

Die Untersuchungen ergaben, dafs das deutsche und türkische Rosenöl aus drei Teilen besteht: Aus Äthylalkohol, dem Eläopten und dem Stearopten. Der wichtigste derselben, das Eläopten, ist ein einheitlicher Körper, das Rhodinol, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, welcher in die Reihe der ungesättigten Alkohole C_nH_{2n-2} gehört.

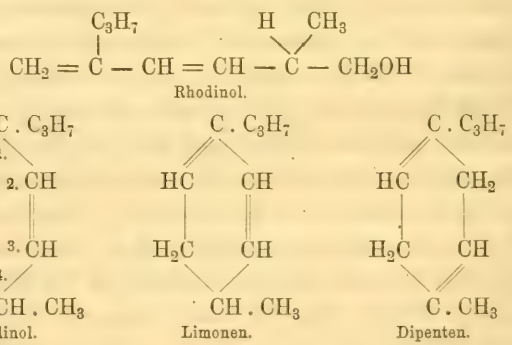
Für die Entstehung dieses Körpers ist es sehr interessant, dafs bei der Oxydation mit Permanganat eine Verbindung mit 6 Atomen Kohlenstoff erhalten wurde, die die Eigenschaften eines mehrwertigen Alkohols besitzt und zu den Kohlenhydraten wahrscheinlich in naher Beziehung steht.

Betrachtet man das niedere spez. Gewicht des Rhodinols, seinen Siedepunkt, seinen leichten Zerfall in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, die Eigenschaften seines Aldehyds gegen Phenylhydrazin, wie das Verhalten des mehrwertigen Alkohols $C_6H_{14}O_5$ und der entsprechenden Säure $C_6H_{12}O_6$, so mufs man das Rhodinol in die Reihe der Methanderivate stellen. Es ist daher das Rosenöl eines der wenigen ätherischen Öle, die Verbindungen von so hohem Kohlenstoffgehalt mit offener Kette besitzen.

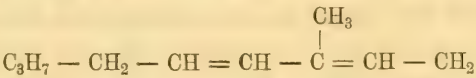
Seinen Eigenschaften nach ist das Rhodinol ein primärer Alkohol, was die Entstehung des entsprechenden Aldehyds und der Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt und das Bildungsvermögen von Estern vollständig beweisen. Von Wichtigkeit für die Betrachtung der Konstitution des Rhodinols ist sein physikalisches Verhalten. Die Berechnung der Molekularrefraktion nach den Brühl'schen Werten ergiebt zwei Äthylenbindungen, die durch das Additionsvermögen von Brom auch bestätigt wurden. Aus der optischen Aktivität mufs man auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom schliefsen. Es ist fernerhin erwiesen, dafs durch wasserentziehende Mittel Ringschliefsung eintritt und dafs neben Polyterpenen Dipenten entsteht. Die Bildung des letzteren zeigt die Stellung der Propyl- und Methylgruppe an. Es fragt sich nun, wo die Ringschliefsung

stattfindet und die doppelten Bindungen liegen. Beides geht aus den entstandenen Säuren hervor.

Die Bildung einer höheren Fettsäure fand nur sehr schwer statt, es entstanden immer Isovaleriansäure und Buttersäure in wechselnden Mengen. Eine zweibasische Säure, aufser Oxalsäure, wurde nicht gefunden, daher ist die schwierige Entstehung der beiden höheren Säuren nur erklärlich, wenn die Propylgruppe an das Kohlenstoffatom 1 gebunden ist, das noch eine Äthylenbindung besitzt. Eine Methylgruppe liegt, wie die Ringschliefsung beweist, an dem Kohlenstoffatom 4, welches auch nur das asymmetrische sein kann. Das primäre Carbinol mufs an dem Anfang der Kette liegen und schliefst mit dem Kohlenstoffatom 6 den Ring. Es bildet sich hierbei erst aktives Limonen, das aber durch Erwärmung sofort in Dipenten übergeht. Folgende Formeln erklären den Vorgang:



Die Konstitution des isomeren Geraniols, das sich in so vieler Beziehung ganz analog verhielt, ist nach F. W. Semmler[1] folgende:



Es liegt demnach der Unterschied zwischen dem Rhodinol und dem Geraniol in der verschiedenen Stellung der Methyl- und Propylgruppen wie der doppelten Bindungen und in dem asymmetrischen Kohlenstoffatom.

Zu den Untersuchungen wurden ca. 160 g deutschen und ca. 460 g türkischen Rosenöles verbraucht und folgende Verbindungen daraus hergestellt:

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 1102.

Rhodinol	$C_{10}H_{17}.OH$
Rhodinolchlorid	$C_{10}H_{17}.Cl$
Rhodinoljodid	$C_{10}H_{17}.J$
Rhodinolcyanid	$C_{10}H_{17}.CN$
Rhodinoläther	$C_{20}H_{34}O$
Rhodinolessigsäureester	$C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$
Rhodinolbenzoesäureester	$C_{10}H_{17}.O.C_7H_5O$
Rhodinolmerkaptan	$C_{10}H_{17}.SH$
der Aldehyd „Rhodinal“	$C_{10}H_{16}O$
Rhodinolsäure	$C_{10}H_{16}O_2$
Dipenten	$C_{10}H_{16}$
Polyterpene	$(C_5H_8)_n$

Weiterhin entstanden:

Ein mehrwertiger Alkohol	$C_6H_{14}O_5$
Eine Säure	$C_6H_{12}O_6$

und als Spaltungsprodukte:

Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Vorstehende Untersuchungen wurden von mir in dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der königlichen Universität Breslau ausgeführt und erlaube ich mir auch an dieser Stelle Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Poleck meinen besten Dank auszusprechen für seine gütigst erteilten Ratschläge und Unterstützung.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Dorpat.

Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von *Pinus sylvestris*.

Von Karl Kresling.

(Eingegangen am 1. VI. 1891.)

Die Litteratur über den Blütenstaub der gemeinen Kiefer, *Pinus sylvestris*, wie überhaupt der phanerogamen Gewächse, ist sehr gering. Nur in einer Hinsicht ist er oft Gegenstand der Besprechung gewesen. Die wichtige Rolle, die ihm im Haushalte der Bienen zukommt, lenkte nämlich die Aufmerksamkeit der Bienenzüchter auf ihn, und es sind zahlreiche Versuche ausgeführt worden, um die Frage zu entscheiden,

ob das Bienenwachs im Körper der Bienen gebildet, oder als solches schon präformiert mit dem Blütenstaub aufgenommen wird. Diese Versuche beschränken sich aber meist auf die Beobachtung, ob die Ausbildung des Wachses im gleichen Verhältnis steht zu der Pollenaufnahme oder auch sistiert wird, wenn den Bienen die Möglichkeit genommen wird, den Pollen einzutragen.

Was speziell die Kiefer betrifft, so hat man beobachtet, dafs die Bienen sie nur dann befliegen, wenn Mangel an anderem Blütenstaub eintritt. A. v. Planta[1] erklärt dieses durch den relativ hohen Gehalt des Pinuspollens an unverdaulicher Cuticula und seinen niedrigen Stickstoffsubstanzgehalt. Den hohen Cuticulagehalt bringt er wiederum in Zusammenhang mit dem Vorhandensein der zu beiden Seiten des Pollens angebrachten Luftsäcke, die ihm als Luftballons dienen und ihn befähigen, sich längere Zeit schwebend zu erhalten und, weil die weiblichen Blüten der Kiefer sich an der Krone des Baumes befinden, ihm auch das Emporsteigen erleichtern.

Auf seine chemischen Bestandteile untersuchte den Pinuspollen A. v. Planta.[2] Das Material wurde von ihm selbst gesammelt. Seine Resultate beziehen sich auf ein Material, das, über Schwefelsäure getrocknet, nur noch 7,66 Proz. Wasser enthielt. Er fand 3,3 Proz. Asche. Eine quantitative Analyse der Asche führte er nicht aus. Den Stickstoffgehalt ermittelte er nach der Kjeldahl'schen Methode und fand ihn im Mittel zu 2,65 Proz. Seine Untersuchung auf stickstoffhaltige Bestandteile ergab kein Globulin, wohl aber Peptone, Amide, Hypoxanthin und Guanin. An Kohlehydraten fand er 11,24 Proz. Rohrzucker und 7,06 Proz. Stärke. Den Gehalt an Cuticula bestimmte er durch Kochen mit 5proz. alkoholischer Kalilösung und mit $^1/_2$-Normalsalzsäure zu 21,97 Proz. Im ätherischen Extrakt erhielt er Cholesterinreaktionen. Ferner fand er 10,63 Proz. Fettsäuren und 3,56 Proz. eines wachsartigen Körpers, der bei 70° schmolz und 7,93 Proz. an harzartigen Bitterstoffen.

In demselben Jahre veröffentlichten E. Schulze und A. v. Planta[3] eine Untersuchung „über das Vorkommen von Vernin im Blütenstaub von *Corylus avellana* und *Pinus sylvestris*". Sie stellten diesen Körper durch Fällen aus dem durch Bleiessig geklärten Wasserauszuge mit

[1] Landw. Vers. St. Bd. XXXII, Berlin 1886.

[2] l. c.

[3] Zeitschr. f. physiol. Chem. Hoppe-Seyler. Bd. 10, p. 326.

salpetersaurem Quecksilberoxyd dar. Aus dem durch H_2S zerlegten Quecksilberniederschlage schied sich dann aus der Wasserlösung, nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Eindampfen auf ein geringes Volumen, das Vernin zuerst amorph und nachher krystallinisch aus. Das daraus dargestellte Silbersalz hatte die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}Ag_2N_8O_8$.

Die Asche des Blütenstaubes von *Pinus sylvestris* untersuchten A. Famintzin und D. S. Przybytek.[1] Ihre Resultate gebe ich nachstehend neben den von mir gewonnenen wieder.

Die hohe Bedeutung, die dem Blütenstaub im Pflanzenleben unbedingt zukommt und die Thatsache, dafs er in chemischer Hinsicht noch sehr wenig untersucht ist, war es, die mich auf Vorschlag des Herrn Professor Dr. G. Dragendorff zu dieser Arbeit veranlafste. Das Material hierzu, welches Herr Professor Dragendorff mir zu überlassen die Güte hatte, war ihm von der russischen pharmaceutischen Handelsgesellschaft zu St. Petersburg zur Verfügung gestellt.

I. Untersuchung der anorganischen Bestandteile.

Bestimmung der Feuchtigkeit. Der vorliegende Pollen hatte schon längere Zeit, vielleicht einige Jahre, gelagert, wodurch der Wassergehalt beeinflufst sein konnte; es erschien mir daher nicht ratsam, die Resultate direkt auf die lufttrockene Substanz zu beziehen. Auch durch Stehenlassen über Schwefelsäure und Calciumoxyd im Exsiccator konnte keine Gewichtskonstanz erzielt werden. Der Gewichtsverlust betrug nach etwa 3 Monaten 2,32 Proz. Die Wasserbestimmung wurde daher bei 100° C. vorgenommen und alle Resultate auf so getrocknetes Material bezogen.

Während des Trocknens verlor der Pollen seine gelbe Farbe und wurde hellbraun, und zwar schon beim längeren Stehen in einer Temperatur unter 80°. Die Bestimmungen wurden zum Teil in einem Luft- und zum Teil in einem Wassertrockenschrank vorgenommen. Die Resultate waren in beiden Fällen gleich.

Im Lufttrockenschrank verloren 1,971 g Pollen 0,173 g = 8,77 Proz.
„ Wassertrockenschrank „ 1,522 „ „ 0,1322 „ = 8,69 „
im Mittel 8,73 Proz.

[1] Bullet. de l'acad. imp. des scien. de St. Petersb. Bd. XXX, p. 358.

Aschenbestimmung. Der Pollen wurde in einer Platinschale verbrannt und der Rückstand bei schwacher Rotglut auf ein konstantes Gewicht gebracht. Es hinterblieb eine mit Sand und feinem Thon gemischte Asche von etwas rötlichem Aussehen. Wurde sie auf dem Gebläse erhitzt, so nahm sie eine grünliche Farbe an. Beim Abkühlen wurde sie aber wieder rötlich. Der Veraschungsprozefs vollzog sich sehr leicht.

18,276 g Pollen lieferten 1,0165 g Asche = 5,56 Proz.
11,5325 „ „ „ 0,630 „ „ = 5,46 „
im Mittel 5,51 Proz. Asche.

Um einerseits den Gehalt des Pollens resp. der Asche an mechanisch beigemengtem Sand und Thon und andererseits denjenigen an löslichen Bestandteilen zu ermitteln, wurde der Glührückstand zuerst mit HCl und darauf mit 5proz. Natronlauge ausgekocht und der zurückgebliebene Sand geglüht und gewogen.

1,0165 g Asche hinterliefsen 0,4555 g Sand = 44,81 Proz. der Asche = 2,49 Proz. des Pollens,
0,630 g Asche hinterliefsen 0,2909 g Sand = 46,17 Proz. der Asche = 2,52 Proz. des Pollens.

Somit enthält der Pollen im Mittel 2,50 Proz. in Salzsäure und verdünnter Natronlauge unlösliche Beimengungen.

Durch HCl und verdünnte Natronlauge waren somit in Lösung gegangen:

von 1,0165 g Asche 0,561 g = 55,19 Proz. der Asche = 3,07 Proz. des Pollens,
von 0,630 g Asche 0,3391 g = 53,83 Proz. der Asche = 2,94 Proz. des Pollens,
im Mittel 3,0 Proz.

Die Kieselsäure wurde in beiden durch NaOH erzielten Lösungen gemeinsam bestimmt. Sie wurde durch HCl gallertartig abgeschieden und wog 0,0914 g. Auf 0,9001 g Asche bezogen, in Prozenten 10,15 lösliche Kieselsäure. Sie war vollkommen weifs, löste sich in schwacher Natronlauge, Natriumkarbonatlösung und Fluorwasserstoffsäure.

Analyse der Asche. Die Asche wurde durch Glühen im Platintiegel bei schwacher Rotglut in gröfserer Menge dargestellt. Die qualitative Analyse ergab viel Kalium und Phosphorsäure; ferner Natrium, Magnesium, Calcium, Eisen, Aluminium, Schwefelsäure, Chlor und Mangan in Spuren.

Zur quantitativen Analyse wurden 15,520 g Asche in Arbeit genommen. Sie enthielt 6,8445 g Sand und Thon, folglich lagen 8,6755 g Reinasche zur Analyse vor.

Bei der Zusammenstellung der Resultate, welche ich bei der Aschenanalyse erzielte,[1] gebe ich auch die von A. Famintzin und D. Przybytek erhaltenen wieder. Die Asche enthält:

		nach Famintzin und Przybytek:
K_2O	37,16	34,95 Proz.
Na_2O	1,62	3,62 „
MgO	4,94	6,99 „
CaO	4,63	0,88 „
P_2O_5	28,70	28,56 „
SO_3	4,38	14,83 „
Cl	1,35	0,99 „
Fe_2O_3	4,08	5,30 „
Al_2O_3	1,86	
SiO_2	10,51	nicht bestimmt
Mn_2O_3	in Spuren	

Der Gehalt der Asche an SO_3 erreichte bei mir nie eine höhere Zahl als 4,38 Proz., auch wenn ich die Asche unter allen Vorsichtsmafsregeln und in ganz kleinen Portionen darstellte. Wohl aber erhielt ich über 15 Proz. SO_3 (im Mittel 15,50 Proz.), wenn ich den Pollen mit Soda und Salpeter verpuffte und die Asche gleich 3 Proz. setzte. Somit enthält der Pollen nicht allen Schwefel in Form von Schwefelsäure, sondern etwa 0,13 Proz. als unoxydierten Schwefel.

II. Untersuchung der organischen Bestandteile.

Um einen vorläufigen Einblick in die Zusammensetzung des Pollens qualitativ und quantitativ zu erlangen, schlug ich die von G. Dragendorff[2] empfohlene Untersuchungsmethode ein.

Zur erfolgreichen Anwendung dieser Methode mufste die Substanz fein gepulvert sein. Wenn auch die Pollenkörner von mikroskopischer Kleinheit sind, so besitzen sie doch eine so starke Hülle, dafs einzelne

[1] Über die Details der Aschenanalyse siehe meine Inauguraldissertation, Dorpat 1891.

[2] Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen. Göttingen 1882.

Flüssigkeiten nur eine äufserst geringe Einwirkung auf dieselben ausüben. Besonders Petroläther, Äther, Benzol und Chloroform entzogen dem unzertrümmerten Pollen nur ganz minime Mengen eines wachsartigen Körpers, dessen Schmelzpunkt zwischen 55 und 58° C. lag. Wasser und Alkohol wirkten dagegen ziemlich energisch auf denselben ein, besonders Alkohol, der, in der Wärme angewandt, ihm am meisten entzog.

Es war schwierig, die Pollenkörner durch mechanische Mittel zu zertrümmern. Einfaches Verreiben in ganz kleinen Mengen im Achatmörser war so gut wie nutzlos; fast alle Körner blieben dabei intakt. Etwas bessere Resultate erhielt ich durch Verreiben mit grobem Glaspulver. Zu diesem Zweck wurde der Pollen mit gleichem Gewicht reinen, getrockneten Glaspulvers gemischt und dann in einem glatten Porzellanmörser in ganz kleinen Quantitäten so lange verrieben, bis das Glaspulver staubfein war und nicht mehr unter dem Pistill knisterte. Zu qualitativen Versuchen und zur Darstellung des Fettes wurde so bearbeitetes Material benutzt, zu quantitativen Bestimmungen wurde es nochmals im Achatmörser in Bruchteilen eines Grammes verrieben. Aber auch dann noch waren unter dem Mikroskop Körner zu finden, die ganz intakt erschienen, während andere wiederum nur gespalten waren.

Das so vorbereitete Material behandelte ich dann successiv mit verschiedenen Lösungsmitteln. Jede Flüssigkeit wurde 10 bis 15 Tage bei Zimmertemperatur und häufigem Umschütteln mit dem Pollen in Berührung gelassen. Auf jedes Gramm sand- und wasserfreien Pollens wurden 10 ccm des Extraktionsmittels genommen. Die Extraktion geschah in einem graduierten Cylinder mit eingeschliffenem Glasstöpsel. Zur quantitativen Bestimmung der in Lösung gegangenen Stoffe hob ich dann die klar abgesetzte Flüssigkeit mit einer Pipette in gemessener Quantität ab, filtrierte durch ein kleines Filter in eine tarierte, parallelwandige Glasschale, wusch das Filter mit dem betreffenden Lösungsmittel gut nach und wog den Rückstand nach dem Verdunsten und Trocknen bei 110° C. Der Rest des Auszuges wurde ebenfalls eingedampft und zu qualitativen Versuchen benutzt. Der Rückstand, der auf einem starken Filter gesammelt und gut ausgewaschen wurde, wurde bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, möglichst vollständig vom Filter genommen und zur weiteren Extraktion benutzt. Das Filter wurde für die folgenden Versuche aufgehoben.

Bei successiver Behandlung hinterliefsen an Trockenrückstand:

Petroläther[1]	10,15 Proz.
Äther	1,86 „
Alcohol absolutus . .	4,73 „
Wasser	19,97 „

Hierauf folgte eine Extraktion mit verdünnter (4 pr. Mille) Natronlauge und 1 proz. Salzsäure.

Der Petrolätherauszug bestand aus fetten Ölen und wachsartigen Körpern. Ätherische Öle waren in ihm nicht, oder doch nur spurweise erkennbar. Der Ätherauszug bestand aus ähnlichen Fettkörpern und aus Lecithinen. Der Alkoholauszug enthielt noch Spuren von Fett und Lecithin, dann einen harzigen, sehr bitterschmeckenden Körper, Rohrzucker und eine Substanz, die einige Gruppenreaktionen für Alkaloide gab. Gerbstoffe waren in ihm nicht nachweisbar. Der Wasserauszug bestand aus Zucker, Schleim, Eiweifs und Extraktivstoffen. Auch er gab einige Alkaloidreaktionen. Organische Säuren liefsen sich ebenfalls nachweisen. Der mit verdünnter Natronlauge dargestellte Auszug enthielt ebenfalls Eiweifskörper. Ebenso auch der Salzsäureauszug.

Um zu sehen, welches Lösungsmittel für die Gewinnung der Fettsubstanz am geeignetsten wäre, behandelte ich den verriebenen Pollen nur mit je einem Lösungsmittel im Soxhlet'schen Extraktionsapparat. Dabei wurden ihm entzogen durch

Petroläther	10,27 Proz.
Äther	11,43 Proz.
Benzol	10,30 Proz.
Chloroform	11,57 Proz.
Alcohol absolutus	22,49 Proz.

Der Alkoholauszug war sehr reich an Zucker und prozentisch, im Verhältnis zu dem durch dieses Lösungsmittel bei successiver Behandlung erhaltenen Rückstande, viel beträchtlicher, wahrscheinlich deshalb, weil bei der Extraktion im Soxhlet'schen Apparat der Alkohol warm auf den Pollen einwirkte.

Diese Versuche zeigen, dafs die 4 ersten Lösungsmittel ziemlich gleich auf den Pollen einwirken und ihm bis 11,57 Proz. Fette und

[1] Der hierzu benutzte Petroläther wurde zuerst über Fett rektifiziert und dann durch fraktionierte Destillation von den über 45° siedenden Anteilen befreit.

wachsartiger Körper entziehen. Wenn auch *Alcohol absolutus* am energischsten auf den Pollen einwirkt und die Extraktion mit ihm rascher erfolgt, so benutzte ich ihn dennoch nicht zur Darstellung des Fettes, weil er mit ihm auch den Zucker und andere aus dem Fett schwer zu entfernende Extraktivstoffe aufnimmt und so ein unreines Präparat liefert. Es schien mir am vorteilhaftesten, zuerst Petroläther und dann Äther anzuwenden. Petroläther, weil er ein vollkommen reines Fett, frei von jeglicher Beimengung, lieferte und Äther, weil er das in Petroläther unlösliche Lecithin zum Teil aufnahm und überhaupt die Erschöpfung vervollständigte. Trotzdem konnte ich durch diese Lösungsmittel nur etwa die Hälfte der Fettsubstanz gewinnen, weil gröfsere Mengen eine so sorgfältige Extraktion nicht gestatteten, wie sie bei den quantitativen Versuchen ausgeführt wurde und weil es vor allen Dingen unmöglich war, das Material in gröfseren Quantitäten so fein zu pulvern.

Fette und wachsartige Bestandteile.

Das durch Petroläther und Äther gewonnene Fett gelangte in gesonderten Portionen zur Analyse. Wenn ich den Pollen mit Petroläther nach Möglichkeit erschöpfte, so erhielt ich ein Fett von hellgelber Farbe und frischem, aromatischem Geruche. Es hatte Butterkonsistenz und schmolz bei ca. 40°. Frisch dargestellt, roch es nicht ranzig, ein Beweis dafür, dafs der Pollen im höchsten Grade die Fähigkeit besitzt, seine Bestandteile Jahre hindurch vor äufseren Einflüssen zu schützen, denn das mir zur Verfügung stehende Material war entschieden kein frisches. Auch während eines Zeitraumes von über einem Jahr war keine weitere Veränderung an dem Fett zu bemerken, wenn es im Pollen verblieb, welcher im Laboratorium lufttrocken aufbewahrt wurde. Das Fett war leichtlöslich in Chloroform, schwerer löslich in Äther, Benzol und Alkohol. Beim längeren Stehen an der Luft verminderte sich seine Löslichkeit in Petroläther, und aus der heifs gesättigten Lösung schied sich beim Erkalten ein körniger Bodensatz ab, der sich nur schwer wieder löste und aus den höher schmelzenden Bestandteilen des Fettes bestand.

Diese Thatsache veranlafste mich, eine vorläufige Scheidung des Fettes in ein hoch- und ein niedrigschmelzendes vorzunehmen. Zu diesem Zweck löste ich es in leichtsiedendem Petroläther und stellte die warm gesättigte Lösung dann auf einige Tage an einen kühlen Ort.

Es bildete sich ein ziemlich bedeutender Niederschlag, der in der Kälte abfiltriert, mit kaltem Petroläther nachgewaschen und auf porösen Thonplatten getrocknet, eine weifse körnige Masse lieferte, die nochmals aus Petroläther umkrystallisiert, bei 68,50° C. schmolz. Diesen Teil des Fettes bezeichne ich als Wachs. Das in Petroläther gelöst gebliebene Fett stellte nach dem Abdestillieren desselben eine sehr weiche, gelbe Masse dar, die bei ca. 25 bis 28° schmolz.

Auf diese Weise zerlegte ich das durch Petroläther extrahierte Fett in zwei verschiedene Körper von ungleichem Schmelzpunkt und ungleicher Konsistenz, und untersuchte sie gesondert.

I. In Petroläther leichtlösliches Fett.

30 g dieses Fettes wurden mit 35 g Bleioxyd verseift, die Bleiseife mit warmem Wasser ausgekocht und das Waschwasser eingedampft. Es hinterblieb eine bräunlich-gelbe Flüssigkeit, die mit Ätheralkohol aufgenommen und in einer tarierten Platinschale so lange verdunstet wurde, bis sie in gleichen Zeiten gleichen Gewichtsverlust hatte. Sie betrug nach Abzug der Aschensubstanz 1,585 g und bestand aus reinem Glycerin. Sie gab mit Kaliumbisulfat erwärmt Akroleïn und hatte im Abbé'schen Refraktometer bei 20° C. den Brechungsindex 1,477.[1]

Nach Addition des für diese Glycerinbestimmungsmethode gefundenen Korrektionswertes[2] (6 Proz. vom gefundenen Glycerin) betrug der Glyceringehalt dieses Fettes 5,6 Proz. Dafs diese Substanz in der That reines Glycerin war, ergab auch ihre Elementaranalyse.

0,368 g lieferten, über Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,5295 g CO_2 = 39,21 Proz. C und 0,2900 g H_2O = 8,75 Proz. H.

Berechnet aus $C_3H_5(OH)_3$:

C	39,13 Proz.
H	8,69 „

Der Versuch, das Bleipflaster auf Ölsäuren zu untersuchen, mifsglückte vollständig. Zur Entfernung der unverseifbaren Bestandteile behandelte ich das Pflaster zuerst mit Petroläther. Hierbei wurde die Masse sehr voluminös, und der abgegossene Petroläther filtrierte fast gar nicht, löste aber auch einen Teil der Bleiseifen.

---

[1] Nach Strohmer hat reines Glycerin bei 17,5° C. den Brechungsindex 1,4727, nach Lange bei 13° 1,4758.

[2] Arbeiten aus d. kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin 1889. V. 5, p. 349.

Äther verhielt sich ebenso, löste aber doch den gröfsten Teil des Bleipflasters auf. Beide Auszüge hinterliefsen Rückstände, die für das ölsaure Bleioxyd zu wenig Blei enthielten.

Diese Lösungsmittel hatten somit neben ölsaurem Bleioxyd auch Fettalkohole, die ich später nachwies, gelöst.

Der Ätherauszug lieferte, mit Salzsäure zersetzt, eine bräunlich gefärbte Säure, die bei 25° C. schmolz und mit Fettalkoholen verunreinigt war.

Dieser Versuch zeigte, dafs durch direktes Verseifen des Fettes mit Bleioxyd die Analyse nicht ausführbar war, und liefs ich daher bei den späteren Analysen immer eine Verseifung mit Natronlauge vorausgehen.

100 g des Fettes wurden zu diesem Zwecke mit 25 proz. Natronlauge verseift, welcher Prozefs ziemlich leicht vor sich ging. Nach dem Erkalten konnte die gelbe Seife von der braungefärbten Lauge leicht abgehoben werden. Zur vollständigen Entfernung des Glycerins löste ich sie in siedendem Wasser, fällte sie mit gesättigter Chlornatriumlösung und trocknete sie bei 40 bis 50°.

Die beiden Mutterlaugen benutzte ich zur Bestimmung des Glycerins und zum Nachweis von flüchtigen Fettsäuren, deren Natronsalze auch bei Gegenwart von Kochzalz noch in Lösung bleiben. Zu diesem Zweck wurden die Laugen gemischt und in zwei gleiche Teile geteilt. In der einen Hälfte bestimmte ich das Glycerin, indem ich die Lauge mit Schwefelsäure genau neutralisierte, dann eindampfte und das Glycerin mit Ätheralkohol aufnahm. Dasselbe war noch mit den Natronsalzen verunreinigt, konnte aber durch wiederholtes Lösen mit Ätheralkohol davon befreit werden. Die Menge desselben, wie vorhin bestimmt, betrug 2,5135 g somit $[(2 \times 2{,}5135) + 6{,}0$ Proz.$] = 5{,}33$ Proz. Glycerin. Dafs bei dieser Bestimmung etwas weniger Glycerin erhalten wurde, erklärt sich durch die kompliziertere Abscheidungsmethode.

Zur Untersuchung auf flüchtige Fettsäuren wurde die andere Hälfte der Lauge auf ein geringes Volumen eingedampft und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat roch zwar stark nach flüchtigen Fettsäuren, besafs jedoch kaum eine saure Reaktion und machte aus kohlensaurem Natron keine Kohlensäure frei. Der Geruch deutete auf Baldrian- und Buttersäure. Die letztere liefs sich auch mit Bestimmtheit nachweisen. Das Destillat, mit Natronlauge alkalisch gemacht und eingedampft, gab auf Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure beim Erwärmen den angenehmen Ananasgeruch des Buttersäureäthyläthers. Das charakteristische Verhalten des

Kalksalzes der Buttersäure, sich in der Kälte leicht zu lösen und beim Kochen auszufallen, konnte nur sehr undeutlich beobachtet werden. Essigsäure war nicht zugegen. Die Anwesenheit anderer flüchtigen Fettsäuren blieb unentschieden. Silbernitrat verursachte im Destillat nur eine sehr geringe Fällung, so dafs das Silbersalz nicht näher untersucht werden konnte.

Die trockene Natronseife gab an Äther geringe Mengen der unverseifbaren Bestandteile des Fettes ab und wurde daher, gepulvert, mit diesem Lösungsmittel erschöpft und das in Lösung Gegangene zur Bestimmung der Fettalkohole aufgehoben. Die restierende Natronseife wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Die freien Fettsäuren bildeten eine bräunliche, bei gewöhnlicher Temperatur weiche Masse. Diese wurde mit einem gröfseren Überschufs von Bleioxyd verseift. Das aus Bleiseifen und Bleioxyd bestehende Gemenge stellte nach dem Erkalten und Austrocknen eine sehr harte Masse dar, die sich vermöge ihrer Porosität vorzüglich zur Extraktion mit Äther eignete. Sie wurde zerkleinert und so lange mit Äther behandelt, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde. Wenn auch jetzt, trotz des Überschusses von Bleioxyd, die Massen aufquollen, so erwies es sich doch als vorteilhaft, den Rückstand nach dem Entfernen des Äthers nochmals mit wenig Wasser zu digerieren, wodurch wieder eine poröse Masse erhalten wurde, die die Extraktion in hohem Grade begünstigte. Nach vollendeter Extraktion wurden sowohl der Rückstand als auch der durch Äther gelöste Teil der Bleiseife mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren näher untersucht.

Ölsäure des ätherlöslichen Bleisalzes.

Die frisch abgeschiedene Säure war braun gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und besafs keinen ranzigen Geruch. Ich löste sie in Äther und entfärbte die Lösung durch Tierkohle. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb die Säure als klare, nur hellgelb gefärbte Flüssigkeit; als solche wurde sie direkt zu den Analysen verwandt.

Die Elementaranalyse gab bei der Verbrennung über Kupferoxyd im Sauerstoffstrom folgende Resultate:

0,2705 g Substanz lieferten 0,755 g $CO_2 = 76{,}15$ Proz. C und 0,284 g $H_2O = 11{,}66$ Proz. H.

0,1765 g Substanz lieferten 0,494 g $CO_2 = 76{,}35$ Proz. C und 0,1905 g $H_2O = 12{,}00$ Proz. H.

	Mittel:	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$:
C	76,25	76,59 Proz.
H	11,83	12,06 „

Analyse des Silbersalzes. Die Ölsäure wurde mit alkoholischer Natronlauge gekocht und zur Entfernung des überschüssigen Ätznatrons mit Kohlensäure gesättigt, filtriert, zur Trockne verdampft und mit 97 volumproz. Alkohol aufgenommen. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis alles überschüssige Ätznatron entfernt war und der Verdampfungsrückstand sich im heifsen Alkohol vollständig klar löste. Das Silbersalz wurde aus der alkoholischen Natronsalzlösung durch Fällen mit alkoholischer Silbernitratlösung dargestellt. Der entstandene weifse, voluminöse Niederschlag wurde mit Hilfe der Wasserluftpumpe abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und ohne Anwendung von Wärme im Exsiccator getrocknet. Das Salz stellte ein grauweifses Pulver dar, war amorph und konnte längere Zeit an einem dunklen Ort aufbewahrt werden, ohne dafs eine merkliche Reduktion eintrat.

0,2435 g des Salzes gaben: 0,4955 g CO_2 = 55,50 Proz. C; 0,1825 g H_2O = 8,32 Proz. H und 0,0680 g Ag = 27,92 Proz. Ag.
0,2085 g des Salzes gaben: 0,4185 g CO_2 = 54,82 Proz. C; 0,149 g H_2O = 7,94 Proz. H und 0,058 g Ag = 27,86 Proz. Ag.

	Mittel:	Berechnet für $C_{18}H_{33}AgO_2$:
C	55,16	55,53 Proz.
H	8,13	8,48 „
Ag	27,89	27,76 „

Somit ergeben die vorstehenden Analysen für die isolierte Ölsäure die empirische Formel $C_{18}H_{34}O_2$.

Zur weiteren Bestimmung der Molekulargröfse wurde die Säure mit überschüssiger alkoholischer $^1/_3$-Normalnatronlauge in der Wärme verseift und der Überschufs der Lauge mit alkoholischer $^1/_3$-Normalsalzsäure zurücktitriert. Als Indikator diente Phenolphthaleïn.

0,519 g Ölsäure erforderten zu ihrer Sättigung 5,45 ccm $^1/_3$-Normalnatronlauge = 0,07266 NaOH. Hiernach berechnet sich das Molekulargewicht der Ölsäure auf 285,7.

0,721 g Ölsäure = 7,65 ccm $^1/_3$-Normalnatronlauge = 0,102 g NaOH; Molekulargewicht = 283,3.

Somit betrug das ermittelte Molekulargewicht für die Ölsäure im Mittel 284,5 gegenüber dem berechneten 282 für $C_{18}H_{34}O_2$.

Zur weiteren Charakterisierung der Ölsäure ermittelte ich die Hübl'sche Jodzahl.

Die Ölsäure wurde in Chloroformlösung mit einem Überschufs der Hübl'schen Jodlösung versetzt, deren Jodgehalt unmittelbar vor dem Versuch ermittelt war. Nach 4stündigem Einwirken wurde der Überschufs mit Natriumhyposulfitlösung zurücktitriert. Die hierzu verwandte Jodlösung enthielt 0,022933 g Jod im Kubikcentimeter. Die Natriumhyposulfitlösung war nach der Volhard'schen Methode auf Jod eingestellt und zeigte mit 15 ccm 0,2 g Jod an. Als Indikator diente Stärkelösung.

0,397 g Ölsäure entfärbten 15,75 ccm Jodlösung = 0,3612 g Jod = 90,90 Proz.

0,379 g Ölsäure = 14,55 ccm Jodlösung = 0,333675 g Jod = 88,04 Proz.

Somit addierte die Ölsäure im Mittel 89,47 Proz. Jod. Die Theorie verlangt für $C_{18}H_{34}O_2 = 90,07$ Proz.

Die vorhergehenden Versuche zeigen, dafs die flüssige Ölsäure zur Akrylsäurereihe gehört und die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ besitzt.

Feste Fettsäuren.

Die durch Salzsäure aus dem Gemisch von Bleisalz der Fettsäuren und Bleioxyd abgeschiedenen Säuren schmolzen bei 44° C. Wie es sich später herausstellte, enthielten sie noch etwas Ölsäure beigemischt, die nach dem Ausfällen der festen Fettsäuren zurückblieb und als solche erkannt werden konnte. Das Säuregemisch wurde nach der Heintz'schen Methode in so viel 97 volumproz. Alkohol gelöst, dafs die Lösung auch in der Kälte klar blieb und dann der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung unterworfen.

Da Magnesiumacetat nur eine sehr geringe Fällung verursachte, so wurde ein kleiner Ammoniakzusatz gemacht. Sobald Magnesiumacetat keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, wurde mit Baryumacetat und zuletzt mit Bleiacetat gefällt. Die Niederschläge wurden mit Salzsäure zerlegt.

Die Fällungen hatten folgende Schmelzpunkte:

I. 59,5°	II. 58,5°	III. 58,0°
IV. 56,5°	V. 50,5°	VI. 43,0°

Als selbst essigsaures Blei keine Fällung mehr gab, wurde der Alkohol abdestilliert, und es hinterblieb nach dem Abscheiden der überschüssig zugesetzten Basen eine fast flüssige Ölsäure. Sie enthielt nur ganz geringe Mengen fester Fettsäuren.

Die Fällung I hatte den höchsten Schmelzpunkt. Ich löste sie in warmem Alkohol, filtrierte den in der Kälte entstandenen Niederschlag ab und vereinigte die Lösung mit den Fällungen II bis IV. Nach dreimal wiederholtem Fällen mit essigsaurer Magnesia blieb der Schmelzpunkt der resultierenden Säure konstant und lag bei 62° C. Da sie bräunlich gefärbt war, löste ich sie in Äther und entfärbte mit Tierkohle. Die so erhaltene Säure war im geschmolzenen Zustande vollkommen klar, nur gelblich gefärbt und wurde direkt zu den Analysen benutzt. Die Fällungen V und VI waren quantitativ sehr gering und enthielten Ölsäure, neben der durch die ersten vier Fällungen abgeschiedenen Säure.

Analyse der bei 62° schmelzenden Säure.

0,297 g der Säure gaben: 0,8125 g CO_2 = 74,61 Proz. C und 0,3425 g H_2O = 12,81 Proz. H.

0,256 g gaben: 0,702 g CO_2 = 74,80 Proz. C und 0,2905 g H_2O = 12,60 Proz. H.

0,310 g gaben 0,8535 g CO_2 = 75,10 Proz. C und 0,350 g H_2O = 12,54 Proz. H.

Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:
C = 74,84	75,00 Proz.
H = 12,65	12,50 „

Das Silbersalz wurde ganz analog wie das der Ölsäure dargestellt.

0,4535 g des Salzes gaben: 0,8785 g CO_2 = 52,92 Proz. C; 0,341 g H_2O = 8,35 Proz. H und 0,135 g Ag = 29,77 Proz. Ag, für Formel $C_{16}H_{31}AgO_2$ berechnet:

C 52,86 Proz., H 8,54 Proz., Ag 29,75 Proz.

Bei der Ermittelung des Molekulargewichts verbrauchten 0,6255 g der Fettsäure 7,5 ccm $^1/_3$-Normalnatronlauge = 0,10 g NaOH. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht auf 250,2, gegen 256 für $C_{16}H_{32}O_2$. Sie addierte kein Jod.

Somit ergeben die Analysen für die isolierte feste Fettsäure die Formel $C_{16}H_{32}O_2$ und Identität mit der Palmitinsäure.

II. Wachs.

Der durch Auskrystallisieren aus Petroläther erhaltene wachsartige Körper war von spröder, brüchiger Beschaffenheit und hellgelber Farbe. Sein Schmelzpunkt lag bei 68 bis 69° C. Er löste sich leicht in Chloroform und warmem Alkohol, schwerer in Äther und Petroläther, addierte noch 3,36 Proz. Jod und verbrauchte zur Verseifung

53,2 mg Kalihydrat auf 1 g Substanz. Die nach Merz[1] ermittelte Menge an freien Fettsäuren war sehr gering. 1 g Wachs verbrauchte zur Neutralisation 7 mg Kalihydrat.

Zur Verseifung des Wachses benutzte ich die von A. Kossel und K. Obermüller[2] empfohlene Verseifungsmethode. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther, löste ich es in absolutem Alkohol und setzte dann Natriummetall in kleinen Stücken hinzu. Die Natronseife der Fettsäuren schied sich aus und konnte durch Absaugen mit der Wasserluftpumpe und Auswaschen mit Äther von den unverseifbaren Fettalkoholen vollständig befreit werden. Nach der Zersetzung der Natronseife mit Salzsäure wurde eine Fettsäure erhalten, die bei 61° C. schmolz und sich in kaltem Alkohol fast gar nicht löste. Die warm gesättigte Lösung schied beim Erkalten den gröfsten Teil der Säure wieder aus. Eine fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat konnte daher nicht vorgenommen werden. Dagegen liefs sie sich durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen und auf einen konstanten Schmelzpunkt bringen. Schliefslich erhielt ich eine Säure, deren Schmelzpunkt trotz wiederholten Umkrystallisierens nicht über 78,2° erhöht werden konnte.

Sie lieferte aus 0,228 g: 0,6635 g CO_2 = 79,27 Proz. C und 0,270 g H_2O = 13,16 Proz. H,

aus 0,352 g: 1,0195 g CO_2 = 79,0 Proz. C und 0,4190 g H_2O = 13,23 Proz. H.

Mittel		Berechnet für $C_{27}H_{54}O_2$:
C	79,13	79,02 Proz.
H	13,20	13,17 „

Zur Sättigung wurden verbraucht auf 1,12 g Säure 8,5 ccm $^1/_3$-Normalnatronlauge = 0,113305 g NaOH. Hiernach das Molekulargewicht = 395,4. Die Säure $C_{27}H_{54}O_2$ hat das Molekulargewicht 410.

Das Silbersalz dieser Fettsäure konnte ich aus Mangel an Material nicht mehr darstellen. Schmelzpunkt und Elementaranalysen lassen jedoch an der Identität dieser Säure mit der Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, nicht wohl zweifeln.

Es ist leicht möglich, dafs neben den gefundenen festen Fettsäuren noch eine in dem Fett vorhanden war, deren Schmelzpunkt zwischen dem der Cerotin- und der Palmitinsäure liegt. Aus den Mutterlaugen der Cerotinsäure konnten nämlich mit Magnesiumacetat noch geringe Fällungen erhalten werden, die eine bei ca. 67 bis 70° schmelzende

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 17, p. 390.

[2] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 14, p. 599.

Säure lieferten. Ich erhielt sie aber in einer für die Untersuchung ungenügenden Quantität.

Unverseifbare Bestandteile.

Die durch Äther den Natronseifen entzogenen Bestandteile hatte ich gesammelt und befreite sie durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge von den anhängenden Fettsäuren. Es resultierte ein weifser, spröder Körper, der bei 59° C. schmolz und leicht löslich in Chloroform, heifsem Alkohol, Äther und Petroläther war. Die qualitative Analyse, besonders das Verhalten gegen das polarisierte Licht, ergab, neben den Fettalkoholen der Reihe $C_nH_{2n+2}O$, auch Cholesterin.

Eine 10proz. Lösung in Chloroform drehte in einem 20 cm langen Rohr im Jellet-Cornu'schen Halbschattenapparate die Ebene des polarisierten Lichts um 1° 20′ nach links.

Das Cholesterin war somit nur in geringer Menge vorhanden. Ich versuchte es durch wiederholte Extraktion mit Ätheralkohol (1 : 3) von den anderen Alkoholen zu trennen, was mir aber nur zum Teil gelang. Der Schmelzpunkt des Rückstandes erreichte allerdings Konstanz, indem er bei 71° C. stehen blieb, während derjenige der durch Ätheralkohol aufgenommenen Bestandteile anfangs 64° und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ätheralkohol gegen 68° betrug. Da das Cholesterin bei 130 bis 137° C. schmilzt, so war der von mir isolierte Körper mit niedriger schmelzenden Substanzen stark verunreinigt, vermutlich mit Cetylalkohol, der bei 50° schmilzt und ebenfalls in Ätheralkohol leicht löslich ist.

Die geringe Quantität der mir zur Verfügung stehenden Substanz liefs keine Isolierung des Cholesterins in chemischer Reinheit erwarten, und ich beschränkte mich darauf, die für dasselbe charakteristischen Reaktionen anzustellen.

Eine konzentrierte Lösung in Chloroform gab, mit einem gleichen Volumen starker Schwefelsäure durchschüttelt, die für das Cholesterin charakteristischen Färbungen. Auch konnte ich die von Hesse[1] beobachteten Farbenunterschiede bei wechselnder Konzentration, sowohl der Schwefelsäure, als auch der Cholesterinlösung, beobachten. Eine Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 gab, mit gleichem Volumen einer konzentrierten Cholesterinlösung in Chloroform, sehr bald eine

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 211, p. 284.

rote Färbung der Chloroformschicht, die allmählich in Violett überging, während die Schwefelsäure dunkelgelb gefärbt wurde. Eine Fluorescenz der Schwefelsäure konnte ich nicht beobachten. Bei Anwendung einer Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,75 trat die Rotfärbung erst nach längerem Stehen ein und hielt sich einige Tage, bevor sie ins Violette überging. Mit einer verdünnten Cholesterinlösung gab diese Säure fast gar keine Färbungen.

Ein Körnchen der Substanz in einem Schälchen mit wenig konzentrierter Salpetersäure zur Trockne verdampft, gab einen gelblichen Fleck, der mit Ammoniak eine rote Färbung annahm.

Die Färbungen, welche die ungelöst gebliebenen Partikelchen beim Eindampfen der Substanz mit einem Gemisch aus 3 Teilen konzentrierter Salzsäure und 1 Teil Eisenchlorid annehmen, konnte ich nicht deutlich genug erkennen, und wage ich daher nicht zu entscheiden, ob sie durch die anhängende Substanz nur verdeckt wurden, oder überhaupt nicht eintraten. Nach Schulze[1] bleibt bei Isocholesterin diese Reaktion aus. Die von mir beobachteten Färbungen bei der Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure waren ebenfalls nicht sehr scharf begrenzt. Eine gelblich-braune Färbung, welche sie stets begleitete, machte die Unterscheidung recht schwer. Nach Reinke und Rodewald[2] hat das Paracholesterin die Eigenschaft, sich in Chloroformlösung mit Schwefelsäure anfangs gelblich-braun zu färben und dann erst in Blau und Violett überzugehen. Ich mufs es dahingestellt sein lassen, welches von den drei Isomeren des Cholesterins im Pinuspollen enthalten ist, besonders da ich die Substanz nicht in chemischer Reinheit zu den Reaktionen benutzt habe.

Nach der Extraktion der unverseifbaren Bestandteile mit Äther-alkohol blieb ein Körper zurück, der bei 71° C. schmolz und in Chloroform, Äther und heifsem Alkohol leicht löslich war. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus warmgesättigten Alkohollösungen konnte sein Schmelzpunkt auf 83,5° erhöht werden. Es krystallisierte in kleinen, seideglänzenden Nadeln und gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0,195 g der Substanz gaben: 0,586 g CO_2 = 82,05 Proz. C und 0,2505 g H_2O = 14,27 Proz. H.

0,2725 g der Substanz gaben: 0,818 g CO_2 = 81,87 Proz. C und 0,3455 g H_2O = 14,09 Proz. H.

[1] Journ. f. prakt. Chem. 7, p. 173.

[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 207, p. 231.

Mittel:		Berechnet für $C_{30}H_{62}O$:
C	81,96	82,19 Proz.
H	14,18	14,15 „

Wenn auch der Körper um 1,5° niedriger schmolz als Myricylalkohol, so sprechen doch die Elementaranalysen und die nadelförmigen Krystalle für die Identität mit diesem. Cerylalkohol schmilzt schon bei 79° und krystallisiert nicht in Nadeln.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch noch ein niedriger schmelzender Alkohol zugegen war, denn die Mutterlaugen des Myricylalkohols hinterliefsen einen Körper, der bei etwa 60° schmolz und keine Cholesterinreaktionen gab. Das ohnehin schon geringe Material war durch die vielen Fraktionen so zusammengeschmolzen, dafs ich von der näheren Untersuchung dieses Rückstandes absehen mufste. Darum konnten auch die Alkohole nicht in die korrespondierenden Säuren übergeführt werden, um mit gröfserer Sicherheit auf ihre Molekulargröfse schliefsen zu können.

III. Durch Äther extrahiertes Fett.

Nach der Extraktion mit Petroläther wurde dem Pollen durch Äther ein Fett entzogen, das von dunkelbrauner Farbe und Butterkonsistenz war. Bevor der Äther noch ganz verflüchtigt war, war die konzentrierte Fettlösung vollkommen klar und nur gelblich gefärbt. Erst beim Abdampfen des Äthers in der Wärme bräunte es sich und schied Flocken aus, die sich in diesem Lösungsmittel nicht mehr auflösten. Beim Kochen mit starker Natronlauge entwickelten sich ammoniakalische, nach Trimethylamin riechende Dämpfe. Beim Zusammenschmelzen mit Soda und Salpeter lieferte es eine phosphorsäurehaltige Schmelze. Ebenso enthielt die Seifenmutterlauge Phosphorsäure neben Cholin, das als salzsaures Platindoppelsalz daraus abgeschieden werden konnte.

Alle diese Körper sind Zersetzungsprodukte des Lecithins, dessen Nachweis bekanntlich auf demjenigen seiner Zersetzungsprodukte beruht. Das durch Äther gewonnene Fett war somit lecithinhaltig. Es addierte 55,35 Proz. Jod.

Zu seiner Verseifung benutzte ich eine wässerige 15proz. Natronlauge, weil sie dieselbe in dieser Konzentration vollständig bewirkt, ohne dabei eine starke Zersetzung des Cholins zu veranlassen. Die nach dem Erkalten auf der Lauge schwimmende Seife wurde abgehoben, in heifsem Wasser gelöst und mit Chlornatrium ausgesalzen, getrocknet

und mit Äther von den unverseifbaren Bestandteilen befreit. Die Seifenmutterlauge wurde zur Gewinnung des Cholins mit Salzsäure genau neutralisiert, filtriert, auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz verdampft und mit Alkohol ausgekocht. Das salzsaure Cholin wurde aus der alkoholischen Lösung mit Platinchlorid ausgefällt. Von einer Glycerinbestimmung wurde abgesehen. Das Platindoppelsalz wurde mit Wasser behandelt, worin es leicht löslich ist, während ein ganz geringer Teil eines ähnlich aussehenden Salzes ungelöst blieb. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser, beim langsamen Verdunsten im Exsiccator, benutzte ich das Salz zu folgenden Analysen:

0,256 g des Salzes verbrauchten bei der Verbrennung mit Natronkalk zur Sättigung 7,8 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure = 0,01092 N = 4,27 Proz.

0,191 g = 6,0 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure = 0,0084 N = 4,40 Proz.

0,311 g des Salzes wurden mit Natriumkarbonat zusammengeschmolzen, die Schmelze gelöst, das metallische Platin abfiltriert und im Filtrat das Chlor bestimmt. Es wurden erhalten: 0,0995 g Pt = 31,99 Proz. und 0,4215 g AgCl = 0,1043 Cl = 33,54 Proz.

	Mittel:	Berechnet für $[N(CH_3)_3(C_2H_4OH)Cl]_2PtCl_4$:
N	4,34	4,55 Proz.
Pt	31,99	31,63 „
Cl	33,54	34,55 „

Bei einer anderen Analyse hatte ich das mit Äther extrahierte Fett mit Barytwasser verseift und nach dem Eliminieren des Baryts mit Kohlensäure, aus der mit Salzsäure eingedampften alkoholischen Lösung das Cholin mit Quecksilberchlorid ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des salzsauren Cholinquecksilberchlorids gab die Mutterlauge beim Erwärmen mit Natronhydrat kein Trimethylamin. Somit ist in dem Fett nur das Cholin als die Quelle des Trimethylamins zu betrachten.

Das Quecksilberdoppelsalz, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab ein Filtrat, das, eingedampft, folgende Reaktionen gab:

Mit Phosphorantimonsäure einen weifsen Niederschlag.
„ Phosphormolybdänsäure „ gelblichen „
„ Phosphorwolframsäure „ körnigen „
„ Kaliumquecksilberjodid „ gelben „
„ Tanninlösung keine Reaktion.

Diese Versuche ergeben die Anwesenheit des Cholins resp. des Lecithins. Von seiner quantitativen Bestimmung wird nachher die Rede sein.

Die aus der Natronseife abgeschiedenen Fettsäuren wurden, wie vorhin, von der Ölsäure in Form ihres Bleisalzes befreit. Die flüssige Ölsäure habe ich nicht mehr näher untersucht, vielmehr beschränkte ich mich auf die Untersuchung der festen Fettsäuren und unterwarf sie zu diesem Zwecke wieder der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat. Den gröfsten Teil machte auch hier die Palmitinsäure aus. Cerotinsäure war nur in sehr geringer Menge vorhanden. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. Schmelzpunkt	65,0°	II. Schmelzpunkt	61,5°
III. „	54,0°	IV. „	50,0°
V. „	35,0°		

Die zwei ersten Fraktionen versuchte ich, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, auf den Schmelzpunkt der Cerotinsäure zu bringen, was mir aber nicht gelang; ich erhielt nur einen geringen Niederschlag und berücksichtigte daher nur die Mutterlauge, die ich, zusammen mit den Fraktionen III. und IV., zum Abscheiden der Palmitinsäure benutzte. Die Säure hatte dieselben Eigenschaften wie die aus dem durch Petroläther extrahierten Fett isolierte Palmitinsäure. Sie schmolz bei 62° und lieferte bei der Elementaranalyse aus

0,215 g Säure: 0,5890 g CO_2 = 74,71 Proz. C und 0,2460 g H_2O = 12,71 Proz. H,

aus 0,3295 g: 0,9075 g CO_2 = 75,11 Proz. C und 0,3705 g H_2O = 12,49 Proz. H.

Mittel:		berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:
C	74,91	75,0 Proz.
H	12,60	12,5 „

Somit lag auch hier Palmitinsäure vor.

Die quantitative Analyse des Fettes.

Das hierzu benutzte Fett war durch Extraktion mit Petroläther und Äther aus ein und demselben Pollen dargestellt.

10,0 g davon wurden mit alkoholischer Natronlauge verseift, mit heifsem Wasser aufgenommen und die Seife mit Chlornatrium ausgefällt. Die getrocknete Seife wurde mit Äther erschöpft und die darin gelösten

(Fortsetzung im Heft VI.)

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Archiv der Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter Ph. 12 a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in **Edenkoben.**

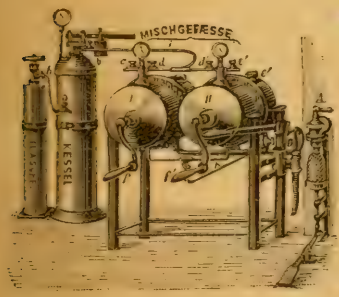
Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a Harz. [5]

---

[8] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Siebe genau nach Pharm. Germ. III.
in anerkannt vorzügl. Ausführung,
Chr. E. Thörmer,
Siebfabrik. Elberfeld. Brückenstr.



E. ALISCH & Co.

Hofkupferschmiede,
BERLIN, Lindenstr. 20/21
empfiehlt
Mineralwasser-Apparate
mit Verwendung flüssiger Kohlensäure
von 200—2000 Mk. [3]

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefäfse. [7]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Verlag von **August Hirschwald** in Berlin.

Soeben erschien:

Handbuch

der allgemeinen und speciellen

Arzneiverordnungslehre.

Auf Grundlage des Arzneibuchs für das Deutsche Reich und der fremden neuesten Pharmacopoeen

bearbeitet von Prof. Dr. **C. A. Ewald.**

[16] Zwölfte vermehrte Auflage.

Zweite Lieferung. gr. 8. 1891. 6 M.

Vollständig (3 Lieferungen à 6 M.) im Herbst d. J.

Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart.

Soeben erschien: [17]

Lehrbuch der Chemie

für

PHARMACEUTEN.

Unter Zugrundelegung

des „Arzneibuches für das Deutsche Reich"

mit besonderer Berücksichtigung

der Vorbereitung zum Gehilfen-Examen

bearbeitet von

Dr. Bernhard Fischer.

Zweite Auflage.

Mit 97 Holzschnitten. gr. 8. geh. Mk. 15,—.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 6.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

INHALT.

Seite

Karl Kresling, Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von *Pinus sylvestris* (Fortsetzung) 409

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Dorpat.)

Paul Robert Liechti, Studien über die Fruchtschalen der *Garcinia Mangostana* 426

(Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Bern.)

Carl Boettinger, Über einige Abkömmlinge des Tannins 439

Ernst Laves, Über Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung mit Einschlufs einiger neuer Trisulfone 448

W. Autenrieth und **O. Hinsberg,** Zur Kenntnis des Phenacetins und über m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin . 456

Ernst Schmidt, Über das Cholin 467

R. Gaze, Über einige propionsaure Salze 486

(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

Eingegangene Beiträge.

J. E. Gerock und **E. Bronnert,** Beitrag zur Anatomie des Stammes von *Strychnos Ignatii.*

(Geschlossen den 26. VIII. 1891.)

Bestandteile durch Kochen mit Natronlauge von den etwa mitgelösten Seifen befreit. Die gut ausgewaschene und bei 110° bis zur Konstanz getrocknete Substanz wog 0,616 g. Somit betrug die Menge der unverseifbaren Bestandteile im Fett 6,16 Proz.

Die Mutterlauge wurde zur Bestimmung des Glycerins benutzt. Seine Menge betrug nach Abzug der Aschensubstanz 0,521 g. Unter Berücksichtigung der Korrektionszahl lieferte das Fett somit 5,24 Proz. Glycerin. Die Menge der Fettsäuren wog 8,785 g = 87,85 Proz.

Sie wurden auch hier mit einem gröfseren Überschufs von Bleioxyd verseift und mit wasserfreiem Äther extrahiert. Wenn beim längeren Behandeln mit Äther das mechanisch beigemengte Bleioxyd sich von der Masse loslöste und als lockeres Pulver die Extraktion erschwerte, so wurde auch hier, um die Masse für Äther zugänglicher zu machen, nochmals bei Gegenwart von Wasser verseift und nach dem Austrocknen die Extraktion fortgesetzt. Auf diese Weise konnte alles ölsaure Bleioxyd in Lösung gebracht werden. Die abgeschiedene Ölsäure wog 6,795 g, betrug somit 67,95 Proz. des Fettes. Die Menge der festen Fettsäuren berechnet sich hiernach zu 19,9 Proz. Diese bestehen zum gröfsten Teil aus Palmitinsäure, während die höher schmelzenden Säuren, wie die Cerotinsäure, nur in geringer Menge vorhanden sind.

Das Fett enthält somit:

Glycerin	5,24 Proz.
Alkohole	6,16 „
Ölsäure	67,95 „
Feste Fettsäuren	19,90 „
Flüchtige Fettsäuren	Spuren.

Lecithin.

Die quantitative Bestimmung des Lecithins geschah durch diejenige des Phosphors im Äther- und Alkoholextrakt. Es liefs sich voraussehen, dafs die Äthermethode zu niedrige Werte geben würde, da Äther verhältnismäfsig nur schwach auf den Pollen einwirkt. Auch hierzu wurde mit Glaspulver verriebener Pollen benutzt. Die Extraktion geschah im Soxhlet'schen Apparat. Von jeder Portion Pollen wurden 80 bis 100 Ätherauszüge gemacht. Das so erhaltene Fett wurde mit der etwa 30fachen Menge eines Gemisches aus Natriumkarbonat und Kalinitrat gemengt und geschmolzen. Nach dem Auflösen der Schmelze in Salpetersäure wurde die Phosphorsäure zuerst mit molybdänsaurem Ammon und dann mit Magnesiamixtur ausgefällt. Das Magnesiumpyrophosphat mit dem Faktor 7,2703 multipliziert, gab die Menge des Lecithins.

25 g des Pollens lieferten 0,013 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0945$ g Lecithin = 0,38 Proz.
10 g des Pollens lieferten = 0,00525 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0381$ g Lecithin = 0,381 Proz.
15,0 g Pollen lieferten 0,0095 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}069$ g Lecithin = 0,46 Proz.
20 g Pollen lieferten 0,00905 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0658$ g Lecithin = 0,329 Proz.

Durch Äther wurde dem Pollen somit im Mittel entzogen 0,387 Proz. Lecithin.

E. Schulze und E. Steiger[1] haben bereits nachgewiesen, dafs durch Extraktion mit Äther schon einem weniger widerstandsfähigen Material wie dem Pollen, den Pflanzensamen, nicht alles Lecithin entzogen werden kann. Die genannten Forscher wiesen ferner nach, dafs den Pflanzensamen durch nachheriges Ausziehen mit absolutem Alkohol noch Lecithin entzogen wird und benutzten deshalb die beiden Lösungsmittel zur quantitativen Bestimmung derselben. Zuerst verwandten sie das Alkoholextrakt nicht direkt, sie extrahierten es mit Äther, fanden aber, dafs der Rückstand keine Phosphorsäure enthielt und bestimmten dann den Phosphor direkt im Alkoholextrakt, ohne dieses zuerst in ein ätherlösliches und darin unlösliches zu zerlegen.

Ich folgte bei der Bestimmung dem Beispiel dieser Forscher, extrahierte den Pollen zuerst im Soxhlet'schen Apparate mit Äther, brachte ihn dann, ohne die Papierhülle zu zerreifsen, in einen Kolben, behandelte ihn noch 2- bis 3 mal bei Rückflufskühlung mit absolutem Alkohol auf dem Dampfbade, wusch den Rückstand gut nach, destillierte den Alkohol ab, vereinigte den Alkoholrückstand mit dem Ätherrückstande und verpuffte sie mit Soda- und Salpetermischung. In der Schmelze wurde die Phosphorsäure ganz wie vorhin bestimmt. Dieses Verfahren liefert gute Resultate, da Phosphate in Äther und in Alkohol unlöslich sind. Ebenso ist nach Hoppe-Seyler[2] die Glycerinphosphorsäure weder in Alkohol noch in Äther löslich. Auch ich überzeugte mich, dafs der Alkoholauszug nach dem Erschöpfen mit Äther keinen Phosphor mehr enthielt und verwandte ihn daher direkt zur Bestimmung. Durch dieses Verfahren erhielt ich für das Lecithin viel höhere Werte als durch die Extraktion mit Äther allein.

20 g Pollen gaben 0,0265 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}19266$ Lecithin = 0,963 Proz.
10 g „ „ 0,0125 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0908$ „ = 0,908 „

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 13, p. 365.
[2] Handb. d. physiol.- und path.-chem. Analyse. 5. Aufl., p. 82.

20 g Pollen gaben 0,02225 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}162$ Lecithin $= 0{,}81$ Proz.
16,25 g „ „ 0,020 g $Mg_2P_2O_7 = 0{,}1454$ „ $= 0{,}895$ „
Im Mittel 0,895 Proz. Lecithin.

Aus 150 g Pollen wurden, durch Extraktion mit Äther und Alkohol abs., und Ausziehen des Alkoholextraktes mit Äther, 15,815 g Fett gewonnen. Hiernach enthält das Fett aus dem Pollen 8,49 Proz. Lecithin beigemengt.

Kohlehydrate.

Rohrzucker und Stärke sind im Pinuspollen durch A. v. Planta schon unzweifelhaft nachgewiesen und der erstere auch von C. Haushofer krystallographisch bestimmt worden. Wenn ich trotzdem bei meiner Arbeit diese Körper berücksichtigte, so geschah es, um die Abwesenheit von Glykose auch durch andere Reaktionen als durch die von A. v. Planta ausgeführten zu bestätigen und um eine möglichst vollständige quantitative Analyse meines Objekts auszuführen.

Der frisch bereitete alkoholische Auszug des Pollens enthielt in der That keine Glykose. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bei Luftverdünnung und Aufnehmen des Zuckers mit Wasser gab die Lösung, unmittelbar untersucht, mit Fehling'scher Lösung beim einmaligen Aufkochen keine Reaktion. Soldaini'sche Kupferlösung verhielt sich auch beim längeren Kochen indifferent. Kalilauge wurde in der Kälte nicht gebräunt. Wenn man aber die wässerige Lösung eindampfte, oder sie längere Zeit stehen liefs, so enthielt sie stets Glykose. Die quantitative Bestimmung des Zuckers durch Polarisation ergab in der frisch bereiteten Lösung ebenfalls keine Glykose. Der Wasserauszug besafs ein ganz geringes Reduktionsvermögen für beide Kupferlösungen.

Zur quantitativen Bestimmung wurde der durch 90proz. Alkohol gewonnene Zucker mit $^1/_2$-Normalsalzsäure invertiert und die entstandene Glykose mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

Zur Stärkebestimmung wurde der Pollenrückstand mit $^1/_2$-Normalsalzsäure 3 bis 4 h. gekocht und aus der durch Fehling'sche Lösung ermittelten Glykose die Stärke berechnet. Die Bestimmungen geschahen nach der von Ernst Schmidt[1] modifizierten Methode.

---

[1] Lehrb. d. pharm. Chem., Bd. II, 1890, p. 757.

Rohrzucker.

I. 4,081 g Pollen lieferten 250 ccm einer Glykoselösung, deren 11,2 ccm 5 ccm Fehling'scher Lösung reduzierten. Darnach berechnet sich die Glykose zu 0,558 g = 0,53 Rohrzucker = 12,98 Proz.

II. 5,184 Pollen = 200 ccm. Glykoselösung. 7 ccm = 5 ccm Fehling'scher Lösung. Darnach Glykose = 0,7143 g = 0,6886 Rohrzucker = 13,09 Proz.

III. 3,67 g Pollen = 200 ccm Glykoselösung. 10,1 ccm Fehling'scher Lösung = 0,495 Glykose = 0,47 Rohrzucker = 12,80 Proz.

IV. 5,0 g Pollen wurden zur optischen Zuckerbestimmung ebenfalls mit 90 proz. Alkohol ausgezogen und unter Zusatz von 2 Tropfen Natronlauge (zur Neutralisation der organischen Säuren) durch Destillation bei Luftverdünnung von Alkohol befreit. Der Destillationsrückstand wurde dann mit Wasser aufgenommen, mit etwas Bleiessig und so viel Essigsäure versetzt, dafs die Reaktion neutral war, auf 50 ccm genau angefüllt, filtriert und in einem 200 mm langen Rohr sofort zur Polarisation verwandt. Auch hier benutzte ich den Jellet-Cornu'schen Halbschattenapparat. Die Ablenkung betrug $1^0\,42' = 1{,}61^0$ nach rechts. Die Berechnung geschah nach der Formel

$$C = \frac{1505{,}6 \times a}{L},$$

in welcher C die gesuchte Zuckermenge, 1505,6 die Drehungskonstante des Rohrzuckers für Natronlicht, a die beobachtete Ablenkung und L die Länge des die Zuckerlösung enthaltenden Rohres in Millimetern bedeutet. Die Rechnung ergiebt 12,12 Proz. Rohrzucker.

Im Mittel aus 4 Bestimmungen enthält der Pollen 12,75 Proz. Rohrzucker.

Stärke.

I. 4,081 g Pollen wurden nach der Extraktion mit Alkohol mit $^1/_2$-Normalsalzsäure invertiert und auf 250 ccm angefüllt. 7,5 ccm. reduzierten 5 ccm Fehling'scher Lösung. Daraus berechnet sich der Glykosegehalt zu 0,8333 g = 0,750 Amylum = 18,38 Proz.

II. 5,184 g Pollen = 200 ccm. Hiervon 5,1 ccm = 5 ccm Fehling'scher Lösung. Glykose = 0,98 = 0,882 Amylum = 17,01 Proz.

III. 3,67 g Pollen = 200 ccm. Hiervon 6,3 ccm = 5 ccm Fehling'scher Lösung. Glykose = 0,80 = 0,720 Amylum = 19,61 Proz.

Diese Resultate stimmen nicht gut überein und liefsen vermuten, dafs durch die Hydrolyse auch andere Körper aufser Amylum in Glykose umgewandelt waren. Die mikroskopische Untersuchung zeigte in der That, dafs auch die inneren Zellwände teilweise in Lösung gegangen waren. Die Pollenkörner waren allerdings auch völlig stärkeleer, während bei Anwendung schwächerer Salzsäure die Lösung der Stärke nur schwierig ganz erreicht werden konnte.

Um die die Stärke begleitenden Substanzen unschädlich zu machen, führte ich die Bestimmung nach der von Dragendorff[1] empfohlenen Methode aus. Der Pollen wurde mit ca. 30 Teilen einer 4proz. alkoholischen Kalilauge in einem Autoklaven 1 bis 2 Tage bei 100° erwärmt, hierauf filtriert und so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis dieser nicht mehr alkalisch ablief. Der Rückstand wurde dann noch mit kaltem Wasser erschöpft, dann, wie vorhin, mit $^1/_2$-Normalsalzsäure invertiert und schliefslich aus der Glykose das Amylum berechnet.

I. 2,322 g Pollen = 100 ccm. Hiervon 13,5 ccm = 5 ccm Fehlingscher Lösung. Glykose = 0,185 = 0,1665 Amylum = 7,17 Proz.

II. 1,432 g Pollen = 75 ccm. Hiervon 15,2 ccm = 5 ccm Fehlingscher Lösung. Glykose = 0,12335 = 0,111015 Amylum = 7,6 Proz.

Zur summarischen Bestimmung der Kohlehydrate wurde der Pollen direkt mit $^1/_2$-Normalsalzsäure gekocht.

1,6425 g Pollen = 200 ccm Lösung. Hiervon 9,2 ccm = 5 ccm Fehling'scher Lösung. Glykose = 0,5435 g = 33,1 Proz.

Wenn man von dieser Glykose die der gefundenen Stärke und dem Rohrzucker entsprechende Menge abzieht, so bleiben 11,7 Proz. Glykose, die bei der Inversion mit Salzsäure aus anderen Körpern entstanden ist.

12,75 Rohrzucker = 13,40 Glykose.
7,40 Amylum = 8,00 „

für Zucker + Amylum . . . 21,40 Proz. Glykose.

Zur Untersuchung der spezifischen Drehung des Zuckers konnte er durch einfaches Ausziehen mit Alkohol und Aufnehmen des Alkoholrückstandes mit Wasser nicht dargestellt werden, weil beim Umkrystallisieren und Reinigen die im Pollen enthaltenen Säuren und Fermente invertierend auf den Zucker einwirkten. Zur Reindarstellung des Rohrzuckers benutzte ich die von E. Schulze[2] empfohlene Methode, welche die Extraktion mit Alkohol, bei Zusatz von 0,3 Proz. der Substanz Kalk, und die Fällung des Zuckers mit Strontiumhydroxyd vorschreibt. Die zuletzt erhaltene, mit Tierkohle entfärbte und nach dem Eindampfen zur Sirupkonsistenz mit 20 Proz. absoluten Alkohols versetzte Zuckerlösung schied beim Stehen über Schwefelsäure schöne, weifse Zuckerkrystalle aus, die zwischen Fliefspapier gepreſst, zuerst im Exsiccator und dann bei 100° getrocknet, in 10proz. Wasserlösung, im Jellet-Cornu'schen Halbschattenapparat sofort untersucht wurden.

Die beobachtete Ablenkung bei Anwendung einer 20 cm langen Röhre betrug 12° 43′ = 12,71° nach rechts. Der Drehungswinkel wurde nach der Formel:

$$(\alpha)D = \frac{v \cdot a}{l \cdot p}$$

berechnet.

[1] Dragendorff. Pflanzenanalyse (1882), p. 93 und Pharm. Zeitschr. f. Rufsl. Jg. I, p. 41.

[2] Landw. Vers. Stat. 34, p. 408.

In derselben bedeuten $(\alpha)D$ = Drehungswinkel für Natronlicht, a = beobachtete Ablenkung, v = Volumen der Lösung in Kubikcentimetern, p = Gewichtsmenge der zu untersuchenden Substanz, l = Länge der Flüssigkeitssäule in Decimetern.

$$(\alpha)D = +63{,}55^0.$$

Bei der Extraktion des Zuckers mit Alkohol wurde auch ein bitterer, harzartiger Körper gelöst, der nach dem Abdestillieren des Alkohols durch Wasser vom Zucker befreit werden konnte und zusammen mit dem durch Alkohol aufgenommenen Fett zurückblieb. Der bittere Geschmack teilte sich auch der wässerigen Zuckerlösung mit. Dieses Harz war in Chloroform leicht löslich.

Cellulose.

Die Cellulose bestimmte ich nach dem von Franz Schulze[1] empfohlenen Verfahren.

1,146 g Pollen lieferten 0,2149 g Cellulose = 18,75 Proz.
3,160 „ „ „ 0,612 „ „ = 19,37 „
2,155 „ „ „ 0,4227 „ „ = 19,07 „
im Mittel 19,06 Proz. Cellulose.

Pflanzenschleim.

Wenn man den Wasserauszug mit 2 Volumteilen absoluten Alkohols versetzte, so mufste mit dem Eiweifs auch der Pflanzenschleim ausfallen. Durch die quantitative Stickstoffbestimmung im Niederschlage versuchte ich diesen Körper nachzuweisen resp. quantitativ zu bestimmen. Die Fällung geschah aus einem 1 : 10 dargestellten Wasserextrakt.

Der Niederschlag wurde auf einem tarierten Filter gesammelt, bei 110° C. getrocknet und in ihm unter Berücksichtigung des Filterstickstoffs eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

1. 30 ccm des Extrakts gaben 0,0355 g Niederschlag. Dieser gab wiederum 0,00497 g N (3,55 ccm $^1/_{10}$-Normal- H_2SO_4) = 0,03106 g Eiweifs.

2. 20 ccm Extrakt = 0,025 g Niederschlag = 0,00322 g N (2,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-H_2SO_4) = 0,020125 g Eiweifs.

Wenn man das durch Multiplikation des Stickstoffs mit dem Faktor 6,25 erhaltene Produkt gleich Eiweifs setzt und dieses von dem Niederschlage abzieht, so erhält man als Rest den Pflanzenschleim.

Er betrug bei 1. 0,00444 g = 0,148 Proz. } der ursprünglichen
2. 0,004875 g = 0,2437 „ } Substanz.
Im Mittel 0,196 Proz. Pflanzenschleim.

[1] Chem. Centralbl. 1857, p. 321 und Dragendorff, Pflanzenanalyse, p. 94 u. 260.

Organische Säuren.

Dafs der Pollen Pflanzensäuren enthalten mufste, war schon nach der sauren Reaktion seines frisch bereiteten Wasserauszuges zu vermuten. Wenn man den Wasserauszug mit 2 Teilen absoluten Alkohols versetzte und 24 h. stehen liefs, so entstand ein voluminöser Niederschlag, der neben Schleim und Eiweifs auch Krystalle von saurem weinsauren Kali enthielt. Die Asche des Niederschlages war sehr reich an Kali. Eine geringe Menge Kalk konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols gab der mit neutralem Bleiacetat versetzte wässerige Rückstand einen weifsen, amorphen Niederschlag, der bei längerem Stehen einige Krystalle enthielt und daher neben Weinsäure auch Äpfelsäure vermuten liefs. Nach dem Zerlegen des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff hinterblieb eine saure Flüssigkeit. Zur Isolierung der beiden Säuren wurde der wässerige Auszug, ohne zuerst mit Alkohol geklärt zu werden, welcher einen Teil der Weinsäure in Form ihres Kalisalzes abschied, mit neutralem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag nach 24 h. abfiltriert und mit H_2S zerlegt. Die so erhaltene saure Lösung gab auf Zusatz von essigsaurem Kali und Alkohol eine Ausscheidung von saurem weinsaurem Kali, welches in Wasser gelöst und mit Bleiacetat versetzt wurde. Nach dem Zerlegen dieses Bleiniederschlages war in der wässerigen Lösung reine Weinsäure, die eingedampft und mit Ätheralkohol aufgenommen, beim Verdunsten des Lösungsmittels einen krystallinischen Rückstand lieferte, welcher die von Ed. Mohler[1] entdeckte Weinsäurereaktion (Violettfärbung mit Resorcinschwefelsäure) gab. Die wässerige Lösung gab auch mit Kalksalzen Niederschläge, ebenso mit Kaliacetat.

Nach dem Abscheiden der Weinsäure durch Kaliacetat wurde die noch vorhandene Äpfelsäure abermals mit Bleiacetat gefällt. Der Bleiniederschlag zeigte die Eigenschaften des Bleimalats, er wurde aber nicht vollständig krystallinisch. Ein Teil blieb auch bei tagelangem Stehen amorph. Ebenso löste er sich auch nicht beim Kochen ganz auf. Wurde die heifse Flüssigkeit filtriert, so resultierte ein klares Filtrat, welches beim Erkalten sich trübte und beim Stehen Krystalle lieferte. Die ausgeschiedenen Krystalle hatten die Form des Bleimalats, kurze Nadeln, die oft kreuzweis über einander gelagert waren. Es ist

[1] Pharm. Zeitschr. f. Rufsl. 1891, No. 1, p. 8.

sehr möglich, dafs neben diesen zwei Säuren auch noch andere vorhanden waren, besonders weil die von Weinsäure befreite Lösung auch mit Kalksalzen noch einen Niederschlag gab. Bei der quantitativen Bestimmung sättigten die aus 5 g Pollen isolierten Säuren 17,6 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge.

Stickstoffhaltige Bestandteile.

Die summarische Stickstoffbestimmung wurde nach der Kjeldahlschen Methode ausgeführt. Die zur Zerstörung benutzte Schwefelsäure war nach Arnold's Vorschlag mit 25 g Phosphorsäureanhydrid auf 75 ccm reiner Schwefelsäure versetzt. Das Abdestillieren des Ammoniaks geschah aus einem geräumigen Glaskolben mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler. Zum Auffangen des Ammoniaks diente eine Peligot'sche Röhre, die eine gemessene Quantität $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure enthielt. Der Überschufs der Säure wurde mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator, zurücktitriert. Zur Sättigung wurden verbraucht bei:

I. 0,3655 g Pollen 6,8 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4 = 0,00952 N = 2,60 Proz.
II. 0,801 g „ 14,45 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4 = 0,02023 N = 2,52 „
III. 0,472 g „ 8,8 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4 = 0,01232 N = 2,61 „
IV. 1,2235 g „ 21,5 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4 = 0,0301 N = 2,46 „
V. 0,769 g „ 13,65 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4 = 0,01911 N = 2,49 „

im Mittel 2,54 Proz. Stickstoff.

A. v. Planta fand 2,65 Proz. Stickstoff im Pollen, den er in Zürich untersuchte und 2,72 Proz. im norddeutschen Pollen, der mehrere Jahre über Schwefelsäure gestanden hatte. Da v. Planta seine Resultate auf einen Pollen bezieht, der noch 7,66 Proz. Wasser enthielt, während ich sie auf wasserfreies Material berechne, so ergiebt sich in dem von mir verarbeiteten Pollen ein Mindergehalt an Stickstoff von 0,31 Proz. (2,65 Proz. entsprechen 2,85 Proz. für wasserfreies Material).

Eiweifskörper.

Der zur Untersuchung auf Eiweifskörper benutzte Pollen war mit Glaspulver zu gleichen Teilen verrieben und dann mit Petroläther erschöpft worden. Nach der Petrolätherextraktion wurde er bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, gewogen und der Gewichtsverlust berücksichtigt. Zu qualitativen wie zu quantitativen

Bestimmungen benutzte ich meist einen Auszug von der von Dragendorff[1] empfohlenen Konzentration, 10 ccm des Lösungsmittels auf 1 g Substanz.

Leguminartige Substanzen schienen in diesem Auszuge nicht zugegen zu sein. Auf Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Normalsalzsäure auf 25 ccm der Lösung entstand allerdings eine ganz geringe Trübung, die aber beim weiteren Salzsäurezusatz wieder verschwand. Normalnatronlauge verhielt sich ganz ebenso.

Globuline waren sowohl im einfachen Wasserauszuge, als auch in in einem solchen mit 10proz. Kochsalzlösung nachweisbar. Der Wasserauszug gab beim Einleiten von Kohlensäure einen geringen flockigen Niederschlag. Dieser Niederschlag war bedeutender, wenn man die Extraktion mit 10proz. Kochsalzlösung vornahm und in diese dann Kohlensäure einleitete, oder sie mit einem unter gewöhnlichem Druck mit Kohlensäure gesättigten Wasser verdünnte. Von der quantitativen Globulinbestimmung mufste abgesehen werden, weil die Extraktion nie vollständig war, jeder weitere Auszug gab noch immer Globulinreaktionen. Ebenso entzog eine 5 pro Mille Natronhydratlösung noch Globulin.

Nukleïne. Ein mit starker Salzsäure bereiteter Auszug trübte sich beim Verdünnen mit Wasser. Beim Stehen schied sich ein gut filtrierbarer Niederschlag ab, der stark phosphorhaltig war. Somit waren Nukleïne zugegen.

Pepton. Der mit heifsem Wasser dargestellte Auszug lieferte, nach dem Ausfällen der Eiweifskörper mit Bleiessig und Entfernen des überschüssigen Bleis, nach dem Einengen, mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag, der mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, noch feucht mit Barythydrat verrieben und schwach erwärmt, nach dem Abscheiden des Baryts, die Biuretreaktion gab. Nach Zusatz von Natronlauge und etwas Kupfersulfatlösung entstand eine schwache violettrote Färbung, wie sie auch in reiner Peptonlösung erhalten werden konnte.

Da auch Albumosen die Biuretreaktion geben und durch Bleiessig nicht abgeschieden werden, mufste ich, um sicher zu sein, dafs diese Reaktion wirklich vom Pepton herrührte, die eventuell anwesenden Albumosen eliminieren. Hierbei verfuhr ich nach Kühne's[2] Vorschrift. Ich salzte die Albumosen durch Sättigen der Peptonlösung mit gepulvertem Ammoniumsulfat bei 20° aus. Die filtrierte Lösung wurde nun mit 40proz. Natronlauge ($2^1/_2$ Volumen Lauge auf 1 Volum Peptonlösung) versetzt und dann erst so viel von einer verdünnten Kupfersulfatlösung hinzugefügt, dafs eine Färbung bemerkt wurde. Sie war ganz analog der ersteren. Somit enthält der Pollen wirkliches Pepton. Die Anwesenheit dieses Körpers veranlafste mich auch, nach derjenigen eines pepto-

[1] Pflanzenanalyse, 1882, p. 77.

[2] Zeitschr. f. Biolog. N. F. Bd. II, p. 424.

nisierenden Ferments zu suchen. Die Versuche ergaben aber ein negatives Resultat. Ein Wasserauszug mit Salzsäure bis zu 0,5 Proz. versetzt, blieb bei 40° C. ohne Einwirkung auf koaguliertes Hühnereiweifs.

Albumine. Die quantitative Bestimmung der wasserlöslichen Eiweifsstoffe bot sehr viele Schwierigkeiten. Erstens war es nicht möglich, alles Eiweifs in Lösung zu bringen, weil das Pollenkorn dem Wasser sehr gut widersteht und seine Zertrümmerung, durch Verreiben mit Sand und Glas, nie vollständig ist, und zweitens erlitten die Eiweifslösungen schon nach etwa 24 h. Zersetzungen. Thymol konservierte sie einigermafsen, und benutzte ich daher, wo eine längere Extraktion stattfinden mufste, stets mit Thymol gesättigte Flüssigkeiten.

Die Versuche, das Eiweifs als solches zur Wägung zu bringen, gaben sehr abweichende Werte. Ich bestimmte es durch die Ermittelung des N-Gehaltes in den Niederschlägen und Multiplikation mit dem Faktor 6,25.

Mit Essigsäure liefsen sich, auch bei Gegenwart von NaCl, keine Fällungen ausführen, da der geringste Überschufs dieser Säure die Fällung ganz verhinderte (sogar beim Kochen), resp. den Niederschlag wieder auflöste. Einfaches Aufkochen der Lösung, besonders bei Gegenwart von NaCl, gab schon bessere Resultate. Am besten erwies sich die Fällungsmethode[1] mit der Tanninmischung[2].

Diese Bestimmungen führte ich so aus, dafs ich 1 bis 2 g des Pollens dreimal mit der 10fachen Menge Wasser je 3 bis 4 h. macerierte, die klar abgestandenen Flüssigkeiten durch ein und dasselbe Filter filtrierte und schliefslich den Rückstand auch aufs Filter brachte. Das Filtrat wurde nun mit dem halben Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung und mit einem Überschufs der Tanninlösung versetzt, einige Zeit bei Seite gestellt und dann in dem gut abgestandenen Niederschlage der Stickstoff nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt. Der Pollenrückstand wurde nach dem Austrocknen, um keine Verluste zu haben, in dasselbe Rundkölbchen zurückgebracht, in welchem die Extraktion mit Wasser stattfand und ebenfalls zur Stickstoffbestimmung nach derselben Methode benutzt. Der Stickstoffgehalt der hierzu verwandten Filter war durch Versuche festgestellt und wurde bei der Berechnung berücksichtigt.

Der Stickstoff des Tanninniederschlages lieferte, mit 6,25 multipliziert, die durch Wasser gelöste Eiweifsmenge. Durch Subtraktion des im Rückstande und im Tanninniederschlage gefundenen von dem Gesamtstickstoff wurden die durch Wasser gelösten und durch Tannin nicht fällbaren Stickstoffsubstanzen ermittelt. Diesen Stickstoff direkt zu bestimmen, war nicht möglich, auch wenn die Kochsalzlösung durch eine Magnesiumsulfatlösung ersetzt wurde, weil die Salzmassen die Zerstörung mit Schwefelsäure sehr erschwerten.

[1] Dragendorff, Pflanzenanal. 1882, 78.

[2] 20 g Tannin, 37,5 ccm Eisessig, 400 ccm Alkohol und Wasser b. z. Liter.

Der Stickstoffgehalt der durch Tannin aus der Wasserlösung fällbaren Substanzen betrug bei:

I. 1,536 g Pollen 0,00385 g (2,75 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,25 Proz. N = 1,5625 Proz. Eiweifs.
II. 1,713 g Pollen 0,00392 g (2,8 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,2285 Proz. N = 1,43 Proz. Eiweifs.
III. 2,504 g Pollen 0,00644 g (4,6 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,26 Proz. N = 1,625 Proz. Eiweifs.
IV. 1,5 g Pollen 0,00392 g (2,8 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,261 Proz. N = 1,63 Proz. Eiweifs.
V. 1,044 g Pollen 0,00301 g (2,15 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,29 Proz. N = 1,81 Proz. Eiweifs.

Im Mittel: 0,258 Proz. N = 1,61 Proz. Eiweifs.

Der Stickstoffgehalt des Pollenrückstandes nach der Wasserextraktion betrug bei:

I. 0,0245 g (17,5 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 1,60 Proz.
II. 0,02597 g (18,55 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 1,52 „
III. 0,03717 g (26,55 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 1,48 „
IV. 0,0225 g (16,10 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 1,50 „
V. 0,01414 g (10,10 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 1,35 „

Im Mittel 1,49 Proz. von der ursprünglichen Substanz.

Somit betrug der N-Gehalt der durch die Tanninlösung nicht fällbaren Stickstoffsubstanzen in der Wasserlösung bei

I. 0,69 Proz.
II. 0,79 „
III. 0,80 „
IV. 0,77 „
V. 0,90 „

} im Mittel 0,79 Proz.

Diese Zahlen zeigen, dafs Wasser dem Pollen verhältnismäfsig wenig Eiweifskörper entzieht. Die meisten Stickstoffsubstanzen blieben im Pollen zurück, während der Stickstoff der durch Tannin nicht fällbaren amidischen und peptonartigen Körper denjenigen des fällbaren ums Dreifache überragt. Der Ammoniakgehalt des Pollens war nach Schloefsing zu 0,094 Proz. bestimmt.

Wenn die 3 Wasserauszüge mit Thymolwasser hergestellt waren, so konnte der so erschöpfte Pollen auch noch mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge extrahiert werden, ohne dafs eine Zersetzung eintrat, besonders wenn auch diese Lösungsmittel Thymol enthielten. Die Salzsäure wurde in einer Konzentration von 0,0212 g HCl im Kubikcentimeter[1]

[1] Dragendorff, Pflanzenanalyse, p. 244.

und die Natronlauge 3 bis 5 pro Mille Natronhydrat, zu je 10 ccm auf je 1 g der ursprünglichen Substanz, angewandt und etwa 24 h. maceriert. Nach dem Abfiltrieren der Salzsäure wurde der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dann die Natronlauge angewandt und durch dasselbe Filter filtriert. Beide Auszüge wurden vereinigt, mit Natronlauge genau neutralisiert und dann, nach Zusatz eines halben Volums gesättigter Kochsalzlösung, mit der Tanninmischung versetzt. Es entstand ein ziemlich bedeutender Niederschlag, der gut abfiltriert werden konnte. Der auf diese Weise erschöpfte Pollen gab an keines der angewandten Lösungsmittel nachweisbare Mengen Eiweifs mehr ab, die Extraktion kann somit als eine vollständige betrachtet werden. Im Rückstande wie in dem durch Tannin erzeugten Niederschlage wurde der Stickstoffgehalt unter Berücksichtigung des Filterstickstoffs bestimmt. Der Stickstoffgehalt der mit Tannin aus dem Salzsäure- und Natronhydratauszuge gefällten Substanzen betrug bei:

I. 1,833 g Pollen 0,00525 g (3,75 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,286 Proz. = 1,79 Proz. Eiweifs.

II. 2,56 g Pollen 0,00574 g (4,10 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,224 Proz. = 1,40 Proz. Eiweifs.

III. 1,985 g Pollen 0,00504 g (3,6 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,255 Proz. = 1,594 Proz. Eiweifs.
Im Mittel 0,255 Proz. N = 1,595 Proz. Eiweifs.

Der Stickstoffgehalt des Rückstandes betrug bei

1,833 g Pollen 0,01071 g (7,65 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,584 Proz.
2,56 g „ 0,01946 g (13,9 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,76 „
1,985 g „ 0,01386 g (9,9 ccm $^1/_{10}$-N.-H_2SO_4) = 0,7 „
Im Mittel 0,681 Proz. N.

Amide. Dafs der Pollen reich an amidischen Körpern ist, ergiebt sich schon aus der Thatsache, dafs Wasser ihm viele Stickstoffsubstanzen entzieht, die durch Tanninlösung nicht fällbar sind. Aufserdem liefsen sich die Amide sehr leicht nachweisen. Ein mit heifsem Wasser dargestellter Auszug gab, nach dem Klären mit Bleiessig, mit Quecksilberoxydnitrat einen Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt ein Filtrat lieferte, das mit Kupferoxydhydrat sich blau färbte.

Beim Erhitzen des Pollens mit Natronlauge oder Kalkmilch entwickelten sich ammoniakalische Dämpfe, die Phenolphthaleïnpapier stark röteten.

Etwa 50 g Pollen wurden mit Natronlauge der Destillation unterworfen und das Destillat im Wasser aufgefangen. Diese Lösung reagierte stark alkalisch und hatte den Geruch nach substituiertem Ammoniak. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform

trat Isonitrilgeruch auf. Mit Salzsäure eingedampft, hinterblieben deutliche Krystalle. Mit Platinchlorid entstand hier ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Andere stickstoffhaltige Bestandteile.

Die Anwesenheit des Nukleïns liefs auch diejenige seiner Zersetzungsprodukte, der N-reichen Pflanzenbasen, vermuten. Nach A. Kossel[1] ist das Hypoxanthin beteiligt an den wichtigsten chemischen Umwandlungen N-haltiger Körperbestandteile und ein notwendiges Produkt derjenigen Lebensprozesse, welche Tieren und Pflanzen gemeinsam sind. Ferner sagt Kossel[2], dafs diese N-reichen Körper in denjenigen Geweben, deren Zellen ihre ursprüngliche Beschaffenheit bewahrt haben, nicht als chemische Individuen vorkommen, sondern in Vereinigung mit anderen Atomgruppen, insbesondere mit Phosphorsäure und Eiweifs, als Teile einer höheren Verbindung, des Nukleïns. Aus solchen Zellen können sie durch Wasser allein nicht extrahiert werden, daher schreibt seine Methode ihre Extraktion mit verdünnter Schwefelsäure vor. In Zellen dagegen, die ihre ursprüngliche Beschaffenheit eingebüfst haben, finden sie sich als Zersetzungsprodukte des Nukleïns wieder, die chemische Verbindung zwischen denselben ist gelöst. Die Phosphorsäure ist nicht in organischer Verbindung, sondern als Salz vorhanden, ebenso sind Hypoxanthin und Xanthin in freiem Zustande durch Wasser extrahierbar.

Kossel meint ferner, dafs die Umwandlung von Adenin und Guanin in Hypoxanthin und Xanthin auch in den Geweben, vielleicht in jedem Zellkerne, vor sich gehe, und dafs diese Umwandlung im Zusammenhang stehe mit der Wanderung der Amidogruppe, die dabei abgespalten wird, unter Aufnahme von Sauerstoff, von Eiweifs zum Harnstoff.

v. Planta[3] hatte schon nach dem Kossel'schen Verfahren Hypoxanthin und Guanin nachgewiesen. Er berechnet ihre Menge auf 0,04 Proz. Mir kam es darauf an, auch nach anderen Pflanzenbasen zu suchen und sie womöglich nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Um den Pollen für die Einwirkung des Wassers leichter zugänglich zu

[1] Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. V, p. 270.
[2] Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. X, p. 248.
[3] Landw. Vers. St. Bd. XXXII, p. 220.

machen, wurde er nach dem Verreiben mit Glaspulver zuerst mit Petroläther erschöpft und dann erst die Basen extrahiert. Auch ich legte dem summarischen Abscheidungsverfahren die bekannte, stets angewandte Methode der Fällung mit Silbernitrat zu Grunde.

250 g Pollen wurden nach dem Kossel'schen Verfahren[1] in einem Kolben bei Rückflufskühlung, mit 2500 ccm einer 2proz. Schwefelsäure, 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure durch Barythydrat im geringen Überschufs entfernt. Der Baryt wurde wiederum durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, die filtrierte Flüssigkeit dann zur Ausfällung von Eiweifs, Pflanzenschleim etc., unter Vermeidung eines Überschusses, mit Bleiessig versetzt und nach dem Absetzen filtriert. Das in Lösung gegangene Blei wurde durch Einleiten von H_2S entfernt. Nun wurde die ganze Flüssigkeit auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingeengt, nochmals filtriert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit einer ebenfalls ammonikalischen Silberlösung versetzt und die Basen bei Wasserbadtemperatur ausgefällt. Nach 24stündigem Stehen wurde filtriert, der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen, noch feucht vom Filter genommen und Niederschlag und Filter, jedes für sich, nach der Neubauer'schen[2] Methode, mit einer Salpetersäure von 1,1 spez. Gewicht, auf dem Wasserbade ausgezogen. Um die Bildung von salpetriger Säure zu vermeiden, die zersetzend auf die Basen einwirkt, wurde diese Operation unter Zusatz von Harnstoff ausgeführt. Die heifs filtrierte Lösung blieb, nach Zusatz von etwas Silbernitrat, 12 h. lang an einem kühlen Ort stehen. Der entstandene, krystallinische Niederschlag wurde aldann auf einem kleinen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser in kleinen Quantitäten ausgewaschen. Das im Filtrat gebliebene Xanthinsilbernitrat wurde durch Ammoniak als Xanthinsilber ($C_5H_2Ag_2N_4O_2$) abgeschieden, auf einem tarierten Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Seine Menge betrug 0,0885 g = 0,0367 Xanthin = 0,015 Proz.

Dieser Körper zeigte alle Reaktionen des Xanthins. Die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, der aus feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln bestand. Die freie Base gab, mit Salpetersäure eingedampft, auf Zusatz von Ammoniak keine Purpurfärbung.

Die abgeschiedenen salpetersauren Silberverbindungen der Basen wurden mit schwacher Ammoniakflüssigkeit vom Filter in eine Schale gespült, auf dem Wasserbade digeriert, wodurch die Salpetersäure ab-

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. V, p. 269.
[2] Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. VI, p. 33.

gespalten und die ursprüngliche Silberverbindung wieder hergestellt wurde. Nach dem Hinzufügen einer kleinen Quantität Silbernitrat wurde erkalten gelassen, filtriert und der rein weifse, krystallinische Rückstand so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat keine Silberreaktion mehr erhalten wurde. Die Silberverbindung wurde nun im Wasser suspendiert und das Silber mit einer frischen, sehr stark verdünnten Schwefelammoniumlösung, unter Vermeidung eines Überschusses, bei Wasserbadtemperatur abgeschieden. Das Filtrat war völlig klar und farblos. Ein Teil des Guanins war hierbei in den Silberniederschlag übergegangen, der andere befand sich mit den übrigen Basen im Filtrat, die darin ganz übergingen. Um die Menge des Guanins festzustellen. wurde es sowohl aus dem Niederschlage, als auch aus dem Filtrat abgeschieden. Das Filtrat schied, mit Ammoniak schwach übersättigt (ein grofser Überschufs verzögert die Abscheidung), beim Erwärmen auf dem Dampfbade nach einiger Zeit das Guanin aus. Dasselbe wurde auf einem trockenen kleinen Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und das Filtrat aufgehoben. Zur Abscheidung des Guanins aus dem Silberniederschlage wurde dieser mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das in Lösung gegangene Guanin ebenfalls mit schwachem Ammoniak in der Wärme ausgefällt, auf dem ersten Guaninfilter gesammelt, gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Menge des Guanins betrug 0,0535 g = 0,021 Proz.

Die salzsaure Lösung des Guanins gab auf Zusatz einer verdünnten Pikrinsäurelösung die bekannte Capranica'sche[1] Guaninreaktion. Es entstand ein gelber, seideglänzender Niederschlag, der unter dem Mikroskop pinselförmige Krystalle, oft zu kugeligen Krystallgruppen vereinigt, zeigte.

Das vom Guanin befreite ammoniakalische Filtrat wurde in einer gewogenen Platinschale verdunstet, in Wasser heifs gelöst und abermals verdunstet, bei 110° getrocknet und gewogen. Seine Menge betrug 0,2125 g = 0,085 Proz. Hypoxanthin.

Um mich zu überzeugen, ob der als Hypoxanthin gewogene Rückstand auch nicht Adenin enthielt, benutzte ich zu seinem Nachweis resp. seiner Abscheidung das von Bruhns[2] empfohlene Verfahren. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit einer Pikrinsäurelösung versetzt. Es entstand kein Niederschlag. Nach Bruhns ist das Adeninpikrat sehr schwer löslich im Wasser (1 : 3500), während das Hypo-

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. IV, p. 233.

[2] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. XIV, p. 533 und auch Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, p. 225.

xanthinpikrat darin sehr leicht löslich ist. Ein anderer Versuch, das Adenin nachzuweisen, ergab ebenfalls ein negatives Resultat.

In der durch salpetersaures Silber von den Stickstoffbasen befreiten Flüssigkeit konnte kein Asparagin und Glutamin nachgewiesen werden, weder durch Auskrystallisierenlassen, noch durch den Versuch, diese Körper in die entsprechenden Säuren überzuführen. Wohl entstand aber mit Quecksilberoxydnitrat ein Niederschlag, der nach dem Abspalten des Quecksilbers aus der Wasserlösung teils amorph, teils in oktaëdrischen Krystallen sich abschied. Dieser Körper ist von A. v. Planta[1] mit dem von E. Schulze und Bofshard in den wässerigen Extrakten aus jungen Rotklee- und Wickenpflanzen gefundenen Vernin identifiziert und in einer von ihm und E. Schulze publizierten Abhandlung[2] kurz beschrieben worden.

Aus 2500 g Pollen erhielt ich ca. 1 g dieser Substanz im unreinen Zustande. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser erhielt ich eine weifse Masse, die einige oktaëdrische Krystalle enthielt, während die von A. v. Planta und E. Schulze beobachteten Krystalle äufserst dünne Prismen waren. Mit Silbersalz versetzt, schieden sich Krystalle aus, die einige Ähnlichkeit mit denjenigen des Hypoxanthinsilbernitrats hatten. Pikrinsäure erzeugte ebenfalls einen Niederschlag, in dem die für das Guanin charakteristischen pinselförmigen Krystalle enthalten waren.

Fasse ich die Resultate meiner Untersuchung noch einmal kurz zusammen, so ergeben sie in dem sand- und wasserfreien Pollen:

3,0 Proz. Asche, die sehr reich an Kalium und Phosphorsäure ist.

11 bis 12 Proz. eines bei ca. 40° C. schmelzenden Fettes. Dieses enthält 5,24 Proz. Glycerin, 6,16 Proz. unverseifbarer Bestandteile, die aus Cholesterin, Myricylalkohol und wahrscheinlich auch aus einem niedriger schmelzenden Fettalkohol aus der Reihe des letzteren bestehen, und 87,85 Proz. Fettsäuren. Diese bestehen wiederum aus 77,35 Proz. Ölsäure und 22,65 Proz. fester Fettsäuren, deren Hauptbestandteil die Palmitinsäure ist, während die Cerotinsäure quantitativ sehr zurücktritt. Säuren, deren Schmelzpunkt zwischen dem der Palmitin- und der Cerotinsäure liegen, scheinen ebenfalls vorhanden zu sein. Flüchtige Fettsäuren sind nur in Spuren enthalten, von diesen wurde nur Buttersäure mit Bestimmtheit nachgewiesen.

---

[1] l. c.

[2] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. X, p. 326.

0,895 Proz. Lecithin,
12,75 „ Rohrzucker,
7,4 „ Amylum und keine Glykose.

Beim Kochen des Pollens mit $^1/_2$-Normalsalzsäure liefert er 33,1 Proz. Glykose, also 11,7 Proz. mehr als der gefundenen Stärke und dem Rohrzucker entspricht, welche aus einem die innere Zellwand bildenden Kohlehydrat stammt.

19,06 Proz. Cellulose.
Wenig Pflanzenschleim.
Weinsäure und Äpfelsäure.
2,54 Proz. Stickstoff.

Die Stickstoffsubstanzen bestehen aus Globulin, Nukleïnen, Pepton, Albuminen, substituierten Ammoniaken und Ammoniak (0,094 Proz.). Peptonisierende Fermente sind nicht vorhanden.

Die durch Wasser gelösten und durch Tannin fällbaren Eiweifsstoffe betragen 1,61 Proz.

Durch nachherige Extraktion mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge werden gelöst und durch Tannin gefällt 1,595 Proz. Eiweifsstoffe. Nach diesen Extraktionen enthält der Pollen noch 0,681 Proz. der ursprünglichen Substanz Stickstoff, während der Stickstoff der durch diese Lösungsmittel gelösten nnd durch Tannin nicht fällbaren Substanzen etwa die Hälfte des Gesamtstickstoffs, nämlich 1,34 Proz., beträgt.

Von amidischen Körpern wurden isoliert: 0,015 Proz. Xanthin, 0,021 Proz. Guanin, 0,085 Proz. Hypoxanthin, aufserdem eine kleine Menge einer stickstoffreichen Verbindung, des Vernins.

Obige Arbeit wurde im pharmaceutischen Institut zu Dorpat ausgeführt, und ich bitte meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Dragendorff, für die freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank entgegen zu nehmen.

Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Bern.

Studien über die Fruchtschalen der *Garcinia Mangostana.*

Von Paul Robert Liechti.

(Eingegangen den 22. VI. 1891.)

Unter den in Indien einheimischen baumartigen Garciniaarten haben zwei von jeher besonderes Interesse erregt, *Garcinia Morella* und deren nächste Verwandte wegen des aus ihrer Rinde gewonnenen Gummi-Gutti, und *Garcinia Mangostana* wegen ihrer herrlichen Früchte, welche zu den beliebtesten Genufsmitteln der Europäer in Indien gehören. In herrlicher, tief dunkelpurpurroter Schale ruht bei letzteren Früchten ein weifser, sich leicht von der Schale lösender Fruchtkern, dessen angenehm süfser Geschmack in auffallendem Kontraste steht zu dem herben Geschmacke der Schale. Während in dem Fruchtkern vornehmlich nur Zucker enthalten zu sein scheint, birgt die purpurrote, beim Trocknen braunrot werdende Schale eine ganze Reihe chemischer Körper, als deren hauptsächlichste ein roter Farbstoff, ein Gerbstoff und das Mangostin an dieser Stelle genannt werden mögen.

Wenn man Einschnitte in die Rinde der Guttigarcinien macht, so fliefst aus denselben ein gelber Milchsaft aus, der, in Bambusröhren aufgefangen und in diesen erhärtet, das Gutti des Handels darstellt. Die Bestandteile des Röhren-Gummi-Gutti, das vermöge seiner umfangreichen Verwendung als Malerfarbe und als Arzneimittel sehr viel häufiger als die Schalen der *Garcinia Mangostana* untersucht worden ist, sind nach R. Christison (Annalen d. Chem. u. Pharm. 23, 172) etwa folgende: ca. 72 Proz. Harz, 23 Proz. Gummi und 5 Proz. Wasser. Christison verglich mehrere Arten des Guttis in Bezug auf die prozentische Zusammensetzung seiner Bestandteile, führt uns jedoch nur wenige Eigenschaften des die Hauptsache der Droge ausmachenden gelben Harzes vor. Büchner (Annalen d. Chem. u. Pharm. 45, 72), welcher sich auf Veranlassung von Liebig mit einer genaueren Untersuchung des Guttiharzes und des im Gutti vorkommenden Gummis beschäftigt hat, erklärt das sogenannte gelbe Harz für eine Fettsäure, gemengt mit einer geringen Menge Farbstoff. Hlasiwetz und Barth

(Annalen d. Chem. u. Pharm. 138, 68) studierten die Zersetzung des durch Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigten Harzes vermittelst schmelzenden Kalihydrats und fanden, dafs dabei neben Essigsäure (und wahrscheinlich Buttersäure) Phloroglucin, Brenzweinsäure und zwei durch Bleizucker fällbare Säuren, von welchen die eine amorph, die andere krystallisierbar und als Isuvitinsäure, $C_9H_8O_4$, bezeichnet ist.

Schon frühzeitig ist die Vermutung aufgetaucht, dafs zwischen den Bestandteilen der Mangostinenschalen und denen des Gummi-Gutti schemische Beziehungen, speziell zwischen der Gambogiasäure und dem Mangostin, herrschten. In der That spricht sich denn auch W. Schmid (Annalen d. Chem. u. Pharm. 93, 87), welcher sich als erster mit dem Studium des Mangostins beschäftigt hat, dahin aus, dafs man durch Oxydation von Gummi-Gutti mittelst Salpetersäure zu einem Körper gelangt, welcher ganz analoges Verhalten wie das Mangostin zeige. Eine nähere Beschreibung dieses sogenannten künstlichen Mangostins ist aber nicht zu finden. W. Schmid war überhaupt nicht der erste, welcher Gutti mit Salpetersäure behandelte; wir finden, dafs schon im Jahre 1808 Braconnot (Annalen d. Chem. u. Pharm. 23, 172) das Gummigutt mit Salpetersäure behandelte und dabei etwas Oxalsäure, Apfelsäure und einen „bitteren Stoff“ erhielt, welcher jedoch nicht näher identifiziert ist. Ebendasselbe finden wir bei Berzelius (Lehrb. d. Chem., 2. Abt. 3. Bd., S. 632, 1828).

Da mir die Verhältnisse der Gambogiasäure zum Mangostin noch nicht völlig geklärt zu sein schienen, beide Körper zu einem chemischen Studium einluden und mir von Herrn Professor Dr. Tschirch in Indien gesammeltes, sicher bestimmtes Material von Fruchtschalen der *Garcinia Mangostana* zur Verfügung gestellt wurde, so habe ich auf Vorschlag des Herrn Professors Dr. Tschirch zunächst das Mangostin studiert und alsdann seine Beziehungen zur Gambogiasäure festzustellen gesucht. Gleichzeitig habe ich die Fruchtschalen der Mangostine — so werden die Früchte in Indien genannt — einem anatomischen Studium unterworfen, um festzustellen, in welchen Elementen das Mangostin in denselben vorkommt.

I. Chemischer Teil.

Darstellung des Mangostins.

3 kg der ziemlich fein gepulverten Fruchtschalen wurden zunächst mit kaltem Wasser so lange ausgezogen, bis dasselbe nichts mehr auf-

nahm. Der aus ca. 25 l bestehende Auszug wurde filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Während des Eindampfens schieden sich fortwährend braune, phlobaphenartige Massen aus, welche, so lange die Flüssigkeit dünn genug war, abfiltriert wurden. Das Filtrat, unter Zusatz von Alkohol zur Trockne verdampft, wurde wieder mit Wasser aufgenommen, filtriert, hierauf sterilisiert und bei Seite gestellt. Während mehrwöchentlichem Stehen trübte sich diese vorher klare, Gerbsäure enthaltende Flüssigkeit fortwährend unter Absetzen eines braunroten, amorphen Pulvers, das zur näheren Untersuchung, als sich bereits eine ziemliche Menge desselben gebildet hatte, abfiltriert und mit Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis alle anhängende Gerbsäure entfernt war.

Dieser Niederschlag, welcher sich überdies im Filtrate immer von neuem bildete, ist, solange er feucht ist, etwas löslich im Wasser, setzt sich aber aus der Lösung bei längerem Stehen wieder ab. Er besteht aus einem in konzentriertem Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Teil. Dieser letztere ist löslich in verdünntem Ammoniak (ungefähr 1 : 50), ferner in Traubenzuckerlösung; aus beiden Lösungsmitteln wird er durch verdünnte Säuren wieder gefällt. Der in Alkohol gelöste Teil dieses Phlobaphens ist nach dem Verdunsten des Lösungsmittels darin unlöslich. Auch in Wasser sind beide Produkte nach dem Verdunsten unlöslich.

Ein Teil des Auszuges wurde zur weiteren Untersuchung mit basischem Bleiacetat im Überschufs versetzt und das gebildete gerbsaure Blei abfiltriert. Letzteres mufs sehr rasch geschehen, da sich der Niederschlag leicht zersetzt und dabei an der Oberfläche eine schön rote Färbung zeigt: dieselbe Farbe, wie sie den Fruchtschalen in frischem Zustande eigen ist. Das Filtrat wurde dann vom überschüssigen Blei mittelst Schwefelsäure befreit, mit Natronlauge übersättigt und mit Fehling'scher Lösung in der Kälte geprüft. Eine Ausscheidung von Kupferoxydul zeigte die Anwesenheit einer reduzierenden Zuckerart an.

Ich habe noch zu bemerken, dafs sich während des Eindampfens des oben angeführten Auszuges ein ziemlich starker, vanillinähnlicher Geruch entwickelte, was mich veranlafste, einen Liter der noch nicht eingedampften Flüssigkeit, nach der Fällung mit Blei, mit Äther auszuschütteln. Nach dem Verjagen des Äthers resultierte eine höchst geringe Menge einer farblosen, etwas klebrigen, mit mikroskopischen Krystallen spärlich durchsetzten Masse, die den Geruch nach Vanillin

zeigte und auch aldehydische Reaktionen gab. Die erhaltene Quantität war aber zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können.

Der Rückstand des kalten wässerigen Auszuges wurde nun so lange mit heifsem Wasser ausgekocht, bis man sicher sein konnte, auf diese Art alles in Wasser Lösliche aus den Fruchtschalen entfernt zu haben. Die auch nach dem Erkalten trüb filtrierende Flüssigkeit zeigte das gleiche Verhalten wie die durch Ausziehen mit kaltem Wasser erhaltene, indem sich fortwährend phlobaphenartige Massen ausschieden. Aufser eisengrünender Gerbsäure und Spuren von Mangostin war nichts zu konstatieren.

Das mit kaltem und heifsem Wasser behandelte Objekt wurde nun mit konzentriertem Alkohol heiss erschöpft, nach dem Erkalten filtriert und hierauf auf dem Wasserbade der Spiritus bis zum Trübwerden des Kolbeninhalts abdestilliert. Es ist zu bemerken, dafs die filtrierte alkoholische Lösung eine ziemlich starke, grüne Fluorescenz zeigte — gerade wie das Mangostin in alkalischer Lösung. Die restierende, trübe Flüssigkeit wurde nun zur Trockne abgedampft, der Rückstand fein gepulvert und mit kaltem Wasser gewaschen. Obschon das Waschen dieses Extraktes fünf Wochen lang fortgesetzt wurde, war das Abfliefsende immer noch braun gefärbt und enthielt noch Gerbsäure, welche während des Stehens Phlobaphen ausschied. Zugleich befand sich in dem Waschwasser neben der Gerbsäure auch etwas Mangostin, welches durch erstere in Lösung gebracht war. Schüttelt man das Waschwasser nach der Fällung mit Blei mit Äther, so erhält man wieder den aldehydartigen aromatischen Körper, welchen ich schon anfangs erwähnt habe.

Das ausgeschiedene Phlobaphen wurde ausgewaschen und auf seine Eigenschaften geprüft. Es war löslich in Alkohol und verdünntem Ammoniak. Auf Platin verbrannt, hinterliefs dasselbe, wie die zwei früheren Proben, einen starken anorganischen Rückstand, der eisenhaltig war. Es scheint, dafs durch das niederfallende Phlobaphen auch ein Teil der in Lösung befindlichen Salze mit niedergerissen wird.

Behufs Darstellung des Mangostins aus dem alkoholischen Extrakte, welches so viel wie möglich von der Gerbsäure, welche für die Reindarstellung des Körpers sehr hinderlich ist, durch Auswaschen befreit war, habe ich viele Versuche angestellt. Es ist sehr schwierig, eine auch nur mittelmäfsige Ausbeute zu erzielen, da die harzigen und phlobaphenartigen Körper, mit welchen sich das Mangostin gemengt findet, demselben mit gröfster Hartnäckigkeit anhängen. Ich verfuhr auf folgende Weise:

Das nach dem Waschen scharf bei 100° C. getrocknete Extrakt wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wobei schon eine ziemliche Menge von Phlobaphen zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wurde alsdann zur weiteren Ausfällung von Beimengungen mit etwas verdünnter Salzsäure oder Essigsäure und hierauf mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach einigem Stehen findet sich eine Menge Harz am Boden des Gefäfses abgelagert, von dem man die obere klare, noch stark braune Flüssigkeit durch vorsichtige Dekantation trennt. Das abgezogene Liquidum wird hierauf nochmals mit Wasser bis zur Trübung versetzt, etwas erwärmt, nach dem Erkalten und Stehenlassen von dem ausgeschiedenen Harze getrennt und schliefslich zur Krystallisation bei Seite gestellt. Ist die Lösung verdünnt genug, so krystallisiert das Mangostin schon jetzt in ziemlicher Reinheit mit Leichtigkeit aus. Je verdünnter die Lösung ist, um so feinere und reinere Krystalle erhält man. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde nun noch durch Kochen mit wenig Kohle und fünfmaliges Umkrystallisieren gereinigt. — Ich habe auch, und zwar mit leidlichem Erfolg, versucht, aus der zur Krystallisation vorbereiteten Lauge das Mangostin mit gewaschener, klein gekörnter Tierkohle auszuziehen, indem ich die erstere auf dem Wasserbade einige Zeit damit behandelte, erkalten liefs und nach dem Waschen und Trocknen der Kohle derselben das Mangostin durch heifsen Alkohol entzog. Man erhält auf diese Weise das Mangostin schon sehr rein. Die Reinigung des Körpers, wie sie Schmid angibt, durch Fällen mit Bleiessig, Auswaschen und Zersetzen des in Alkohol aufgeschwemmten Niederschlages durch Schwefelwasserstoff ergab keine guten Resultate, aufserdem hat man bei dieser Behandlung auch die mögliche Verunreinigung des Körpers mit Schwefel zu befürchten. Die Reinigung mit Tierkohle gibt weit bessere Resultate. Wenn die Reinigung mit Blei und Schwefelwasserstoff angewendet werden soll, so halte ich es für besser, zuerst wenig Bleiacetat der Lösung zuzufügen, um vorhandenes Harz und Gerbsäure auszufällen, hierauf abzufiltrieren, das noch in Lösung befindliche Blei mit Schwefelwasserstoff auszufällen und nach dem Filtrieren einzudampfen. Das hierdurch ausgeschiedene Mangostin kann nach der Lösung in verdünntem Alkohol und Auskrystallisieren leicht rein erhalten werden.

Eigenschaften des Mangostins.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte reine Mangostin ist ein in hellgelben, feinen Blättchen krystallisierender Körper ohne

Geruch und Geschmack. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 173° C. (unkorr.). Es schmilzt, ohne Wasser abzugeben, zu einer hellgelben Flüssigkeit. Schmid bezeichnet als Schmelzpunkt ungefähr 190° C. Ich habe viele Schmelzpunktbestimmungen mit dem auf verschiedene Weise dargestellten und gereinigten Mangostin ausgeführt, konnte jedoch nie eine andere Schmelztemperatur als die angeführte finden. Das Mangostin krystallisiert, wenn die konzentrierte, alkoholische Lösung nicht viel Wasser enthält, in gröfseren, härteren Krystallen, als wenn die Lösung verdünnt ist. Diese Krystalle sind aber nicht so rein wie die aus verdünnteren Lösungen erhaltenen feinen Krystalle. Mangostin färbt sich bei Abwesenheit von freier Säure mit Eisenchlorid grünlich-schwarz. Ich habe auch das sublimierte Mangostin daraufhin geprüft, und zwar mit positivem Erfolge. Es ist daher wohl diese Färbung dem Körper eigen. Mangostin ist mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Xylol, Aceton und konzentrierter Schwefelsäure, schwerlöslich in Benzol und unlöslich in Petroläther. Es ist ferner etwas löslich in Tanninlösung und leichtlöslich in Lösungen von Ätzalkalien. Aus letzterer Lösung wird es durch verdünnte Säuren wieder abgeschieden. Eine alkalische Mangostinlösung fluoresciert grünlich und hat die Eigenschaft, frisch gefälltes Eisenhydroxyd tief rotbraun zu lösen. Die Lösungen von Gold, Silber und Platin werden durch Mangostin reduziert, sowohl in der Kälte als auch beim Kochen. Trockenes Mangostin einige Wochen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, färbt sich äufserlich bräunlich. Die Lösung von Mangostin in verdünntem Alkohol reagiert vollkommen neutral und wird von Bleiessig gefällt. Eine alkalische Lösung des Körpers in eine alkalische Jodjodkaliumlösung gegossen, erzeugt unter gewissen Bedingungen einen orangefarbenen Niederschlag, den ich jedoch bis jetzt noch nicht isolieren konnte.

Eine Verbrennung des bei 100° C. und über Schwefelsäure getrockneten Mangostins ergab:

Angewandte Substanz 0,1622; $CO_2 = 0{,}416$, $H_2O = 0{,}0928$.

Diese Zahlen ergeben in 100 Teilen:

C	69,69
H	6,35
O	23,96

Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit den Schmid'schen Verbrennungen überein und führen zu der Formel $C_{20}H_{22}O_5$. Das

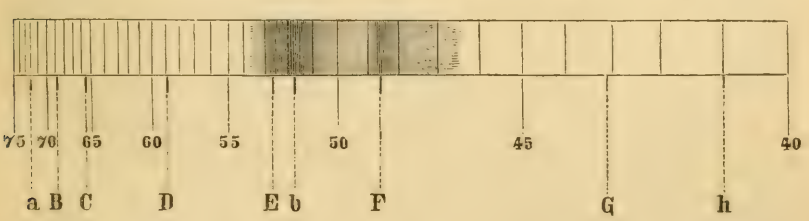
Mangostin ist ein verhältnismäfsig indifferenter Körper, so dafs es mir bisher noch nicht gelungen ist, Salze oder andere Verbindungen desselben herzustellen, welche über die Molekulargröfse des Körpers Aufschlufs geben könnten. Erhitzt man Mangostin mit Salpetersäure, so verbrennt es zu Oxalsäure.

Kalischmelze: Trägt man Mangostin in die etwa 15fache Menge geschmolzenen Ätzkalis unter Zusatz von wenig Wasser ein, so ballt es sich zusammen unter baldiger Dunkelfärbung. Hierauf erhitzt man vorsichtig so lange weiter, bis alles gleichmäfsig verteilt ist und die Farbe hellbraun zu werden beginnt und läfst dann erkalten. Die Schmelze löst sich alsdann vollständig mit gelblich-brauner Farbe in Wasser. Mit Salzsäure übersättigt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt, hinterliefs der letztere eine sehr geringe Menge einer dicklichen, braunen, sauer reagierenden Flüssigkeit von durchdringendem Baldriansäuregeruch. Nach der Reinigung von den anwesenden harzigen, in Wasser unlöslichen Produkten wurde die immer noch etwas gelbe Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Zinkkarbonat über Schwefelsäure gestellt. Es zeigten sich nach dem Verdunsten Krystalle, welche aber nicht mit Sicherheit als baldriansaures Zink charakterisiert werden konnten. Trotzdem ist die Bildung einer Baldriansäure durch den unverkennbaren Geruch erwiesen. — Erhitzt man die Schmelze stärker, so wird dieselbe unter heftiger Gasentwickelung bald farblos und enthält Kohlensäure und Oxalsäure. Das Vorhandensein von Körpern der aromatischen Reihe war bei der obigen Behandlung nicht zu konstatieren.

Isomangostin.

Reduktion des Mangostins mit Natriumamalgam. Die Reduktion des Mangostins mittels nascierenden Wasserstoffes wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Mangostin wurde in dem 10fachen Gewichte Weingeist gelöst und die gelbe Lösung nach Zusatz von etwas Wasser und Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält hierbei zunächst eine gelbbraune Färbung der Flüssigkeit, welche bald in ein tiefes Rotbraun umschlägt. Die Einwirkung wurde unter jeweiligem Abstumpfen des gebildeten Natronhydrats mit verdünnter Salzsäure, und zwar unter Beobachtung der Vorsicht, dafs die Flüssigkeit als solche nicht sauer reagierte, drei Stunden lang fortgesetzt. Läfst man die Einwirkung länger andauern, so findet keine Entfärbung der Flüssigkeit statt. Aus der filtrierten, stark dunkelbraunrot gefärbten Lösung

wurde durch verdünnte Salzsäure ein ziegelroter, amorpher Niederschlag erhalten, welcher nach dem Auswaschen und sorgfältigen Trocknen dunkelbraunrot wird. Derselbe löst sich in Weingeist und Äther mit gelbbräunlicher Farbe, in verdünnten Ätzalkalien hingegen mit schön rötlich-brauner Farbe. In konzentrierter Ätzkalilösung ist derselbe unlöslich. Die mit wenig Kali versetzte alkoholische Lösung zeigt eine prachtvolle grüne Fluorescenz, die beim Erwärmen nicht verschwindet; die nicht alkalische Lösung fluoresciert nicht. Eine alkoholische, mit wenig Ätzkali alkalisch gemachte Lösung fluoresciert viel mehr als die auf gleiche Weise bereitete wässerige Lösung. Ebenso zeigt eine alkoholische, mit alkoholischem Ammoniak alkalisch gemachte Lösung nicht dieselbe schöne Fluorescenz wie eine mit einem fixen Alkali bereitete. Eine schwach alkalische Lösung wurde auch auf ihr spektralanalytisches Verhalten geprüft. Dieselbe zeigt schon in ziemlich starker Verdünnung ein starkes Absorptionsband zwischen E und b und ein schwaches Band bei F. Das Absorptionsspektrum fällt mit demjenigen einer Lösung von Tetrabromfluoresceïnkalium in Weingeist ziemlich zusammen.



Dieses merkwürdige Reduktionsprodukt fängt bei 127° C. (unkorrig.) unter teilweiser Schwärzung und Zersetzung zu schmelzen an. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt, auch reduziert dieselbe ammoniakalische Silberlösung beim Kochen nicht, sie ist also vollkommen frei von unverändertem Mangostin. Die Verbrennungen dieses Körpers, welchen ich Isomangostin nennen will, zeigen, dafs derselbe ein Isomeres oder Polymeres des Mangostins ist.

I. 0,2390 getrocknete Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6066 CO_2 und 0,141 H_2O,

II. 0,2386 Substanz = 0,6126 CO_2 und 0,141 H_2O.

Daraus ergiebt sich für die prozentische Zusammensetzung des Isomangostins:

	I.	II.
C	69,03	69,99
H	6,56	6,58
O	24,41	23,43

Diese Zahlen zeigen eine so gute Übereinstimmung mit denjenigen, welche vom reinen Mangostin erhalten wurden, dafs man annehmen kann, der neue Körper sei ein Isomeres oder Polymeres des Mangostins, dem somit bis auf weiteres die Formel $(C_{20}H_{22}O_5)_n$ zukommt.

Gambogiasäure.

Bei der Schmid'schen Arbeit ist man zweifelhaft, ob zur Oxydation reine Gambogiasäure oder gewöhnliches Gummi-Gutti verwendet wurde; nach Büchner und Johnston (siehe Einleitung) kann dagegen unter Gambogiasäure nur das Gummi-Guttigelb resp. das gereinigte Harz verstanden werden.

Zur Darstellung der Gambogiasäure löste ich siamesisches Kuchengutti in absolutem Alkohol und fällte die filtrierte, stark dunkelbraune Lösung mit Wasser. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Wiederauflösen des Niederschlags in verdünntem Ammoniak, Filtrieren und Ausfällen mit Salzsäure erhält man die sogenannte Gambogiasäure als bräunlich-gelbes, amorphes Pulver, welches eine ziemliche Menge Wasser gebunden hält. Nach dem Auswaschen aller Chlorverbindungen, was nur durch lange anhaltendes Waschen zu erreichen ist, wurde die getrocknete Säure bei 100 ° C. geschmolzen und nach dem Erkalten zerrieben. So dargestellt, stellt der Körper ein gelbbraunes, amorphes Pulver dar, das ich aus keinem der bekannten Lösungsmittel krystallisiert erhalten konnte. Auf dem Platinblech verbrannte die Säure ohne Rückstand; sie zeigte einen Schmelzpunkt von 92 bis 96° C. (unkorr.). — Nur auf die oben angeführte Weise ist es möglich, das Harz frei von anorganischen Bestandteilen zu erhalten, welche demselben mit gröfster Hartnäckigkeit anhängen und zum gröfsten Teil aus Kalk bestehen.

Eine Verbrennung der so gereinigten Säure lieferte folgende Zahlen:

0,2464 getrocknete Substanz = 0,6431 CO_2 und 0,1566 H_2O,

was auf Prozente ausgerechnet, ausmacht:

C	71,186
H	7,06
O	21,754

Diese Zahlen sprechen für denselben Grad der Reinheit, in welchem Büchner diese Körper gehabt hat.

Oxydation der Gambogiasäure mit NO_3H. Wie schon anfangs angeführt, hatte Schmid die Idee, dafs er durch Behandlung von Gutti — es kann wohl nur die Gambogiasäure hier in Betracht kommen — mit konzentrierter Salpetersäure künstliches Mangostin erhalten könnte; ja, er behauptet sogar, dafs der erhaltene Körper in Bezug auf seine Reaktionen ganz analoges Verhalten mit dem Mangostin zeigte. Nach meinen Versuchen kann ich dieser Ansicht durchaus nicht beistimmen, wie aus folgendem zu ersehen ist.

Zur Oxydation nahm ich starke Salpetersäure und liefs diese, mit der Hälfte Wasser verdünnt, zuerst kalt und hierauf bei Wasserbadtemperatur auf die feingepulverte Gambogiasäure einwirken. Auf einen Teil Gambogiasäure wurden 5 Teile Salpetersäure angewendet. In der Kälte machte sich keine heftige Einwirkung der Salpetersäure bemerkbar, wohl aber bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade. Man bemerkt alsdann bald ein Aufblähen des auf der Säure schwimmenden Harzes unter Entweichen von Stickstofftetroxyd. Gleichzeitig steigt auch die Temperatur, so dafs notwendig ist, den Kolben von der Wärmequelle zu entfernen und vorsichtig umzuschütteln. Nach dem Erkalten des Gemisches findet sich der gröfste Teil des noch nicht vollständig oxydierten Harzes als krystallinisch zusammengebackene Masse oben auf der Flüssigkeit schwimmend. Bei dem Wiedererwärmen ist nun eine zu heftige Einwirkung nicht mehr zu befürchten und kann man daher nun, unter oftmaligem Hinzufügen von etwas Salpetersäure, so lange weiter erhitzen, bis der gröfste Teil der Gambogiasäure verschwunden ist. Nach dem Erkalten filtriert man durch Glaswolle und behandelt den Rückstand auf gleiche Weise mit Salpetersäure, bis sich alles gelöst hat. Das Unterbrechen der Operation und Abfiltrieren der Lösung ist notwendig, da anderenfalls ein grofser Teil des schon gebildeten Oxydationsproduktes vollständig verbrannt wird. In dem Filtrate befindet sich ziemlich viel Oxalsäure. Überläfst man dasselbe der Ruhe, so scheidet sich daraus, wenn dasselbe konzentriert genug ist, ein weifsgelblicher Körper krystallinisch aus. Es ist dies das Oxydationsprodukt der Gambogiasäure. Um aber die Hauptmenge des gebildeten Körpers zu erhalten, gofs ich das Filtrat in die etwa 30fache Menge Wasser, durch welches derselbe gröfstentheils als weifslich-gelbe Flocken, die sich nach einiger Zeit am Boden absetzen, niedergeschlagen wird. Nach dem vollständigen Entfernen der Salpetersäure durch Dekantieren und Auswaschen stellt der Niederschlag, getrocknet, eine gelblich-weifse,

amorphe Masse dar, die, sobald sie mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird, sich damit etwas dunkler färbt, jedoch auch nach dem Trocknen die gelbere Farbe beibehält. Nur der gefällte oder aus Salpetersäure krystallinisch ausgefallene Körper zeigt die hellere Farbe.

Der erhaltene Körper ist stickstofffrei und schmilzt nicht, sondern zersetzt sich oberhalb 250° C. unter Aufblähen und teilweiser Verkohlung. Er ist löslich in Alkohol, Äther, konzentrierter Salpetersäure, Eisessig, sowie in Alkalien, und zwar mit bräunlich-gelber Farbe. Aus der letzteren Lösung ist er durch Säuren wieder fällbar. Die Lösung in Weingeist wird durh Eisenchlorid nicht verändert, resp. nicht grünschwarz gefärbt, was beim Mangostin der Fall ist. Er reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. Konzentrierte Schwefelsäure löst die neue Verbindung gelb, beim Erwärmen tritt Bräunung ein. Nur der frisch gefällte Körper ist in verdünnten Säuren etwas löslich, der einmal getrocknete nicht mehr. Auf die Zunge gebracht, erzeugt derselbe einen schwach bitterlichen Geschmack. Das Resultat von zwei Verbrennungen war folgendes:

I. 0,140 getrocknete Substanz = 0,0732 H_2O und 0,2816 CO_2
II. 0,2394 „ „ = 0,1136 H_2O „ 0,4744 CO_2

was in Prozenten ausmacht:

	I.	II.
C	54,85	54,01
H	5,82	5,26
O	39,33	40,73

In welchem Verhältnis der so erhaltene Körper zur Gambogiasäure steht, wage ich noch nicht zu entscheiden. Jedenfalls ist derselbe nicht identisch mit dem Mangostin, was aus den chemischen Eigenschaften und der prozentischen Zusammensetzung deutlich hervorgeht, und es ist damit die in viele Lehrbücher übergegangene Ansicht, dafs man durch Oxydation der Gambogiasäure künstliches Mangostin erhalten könne, widerlegt.

Das Mangostin bildet bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein schön krystallisierendes, weifses Acetat, bei der Einwirkung von Kalilauge und Chloroform einen schön karminroten Körper. Das weitere Studium dieser Körper sowie die weitere chemische Bearbeitung und Entwickelung der Konstitutionsformel für das Mangostin werde ich in einer besonderen Arbeit behandeln.

II. Anatomischer Teil.

Bei einem Körper, welchen man aus einer Pflanze oder einem Teil derselben isoliert hat und welcher fertig gebildet in derselben vorkommt, ist es immer von Interesse zu bestimmen, in welchen Gewebsteilen derselbe vorkommt und von welchen Gewebselementen derselbe gebildet wird.

Ein Querschnitt durch die Fruchtschale von *Garcinia Mangostana* zeigt uns folgendes Bild:

Die aus ziemlich regelmäfsigen, dünnwandigen, fest miteinander verbundenen, etwas länglich gestreckten braunen Zellen bestehende Epidermis ist mit einer deutlich sichtbaren und gestreiften Cuticula bedeckt. An dieselbe lagert sich ein aus etwas dickwandigeren, unregelmäfsig geformten Zellen bestehendes und mit Sekretbehältern spärlich durchzogenes Parenchym, an welches sich ein dicker Panzer gelb gefärbter, meist stark verdickter Sklereïden fügt. Diese Sklereïden zeigen eine starke, spaltenförmige, radiale, oft verzweigte Tüpfelung und sind geschichtet. Der Sklereïdenpanzer ist nicht überall scharf von dem nun folgenden, eigentlichen Fruchtschalenparenchym abgegrenzt, sondern zieht sich an einigen Stellen unregelmäfsig in das letztere hinein. Dieses Parenchym besteht aus ziemlich dickwandigen, derben, unregelmäfsig rosenkranzförmigen Zellen und ist von grofsen Sekretbehältern und Gefäfsbündeln, welche von länglichen Sklereïden begleitet sind, durchzogen.

Die Sekretbehälter.

In Tschirch's Pflanzenanatomie (S. 501) sind die Clusiaceen unter den Pflanzen genannt, welche schizogene Sekretbehälter besitzen. Tschirch sagt:

„Bei den Clusiaceen sind die Verhältnisse folgende. In der Wurzel führt Clusia Sekretgänge in der primären Rinde, *Garcinia* und *Xanthochymus* besitzen dort keine Gänge, sondern zwei ölführende Zellagen, dagegen einen Sekretgang im primären und mehrere im sekundären Siebteil. *Calophyllum* führt Sekretgänge in der primären Wurzelrinde (wie *Clusia*) und in der sekundären (wie *Garcinia*). Im Stengel finden sich Gänge in Mark und Rinde. Entweder ist der Siebteil frei von Sekretgängen *(Clusia)* oder der primäre Siebteil ist frei und im sekundären finden sich dergleichen, im Blattbündel dagegen nicht *(Mesua, Garcinia, Xanthochymus, Calophyllum)*, oder endlich es finden sich Gänge, sowohl im primären wie im sekundären Siebteil und den Blattbündeln *(Ochrocarpus)*. Nur im *Pericycle* kommen niemals Sekretgänge bei den

Clusiaceen vor, ebenso fehlen sie dem primären und sekundären Holz (Unterschied von den Hypericineen und Dipterocarpeen)."

Das Gummi-Gutti, welches sich in den Rinden der Gummi-Gutti-Garcinien befindet, kommt also in schizogenen Sekretbehältern vor. Es blieb nun nachzuweisen, ob auch das Mangostin in den Fruchtschalen in besonderen Gängen vorkommt und ob diese Gänge schizogenen Ursprungs sind. Beide Annahmen haben sich als richtig erwiesen, denn das Mangostin findet sich nur in den Sekretbehältern, und zwar in ziemlich reinem Zustande in gelben Blättchen abgelagert. Um mich von dieser Thatsache noch besser überzeugen zu können, habe ich noch folgende mikrochemische Reaktionen angewendet, welche zugleich auch über den Inhalt der anderen Gewebszellen Aufschlufs gaben. Die Einwirkungen der Reagentien waren folgende:

Konzentrierte Schwefelsäure. Das Mangostin wurde zuerst körnig und hierauf bis auf ein zartes, farbloses Häutchen, welches zurückblieb, vollständig mit schwach gelber Farbe gelöst.

Eisenchlorid. Zuerst werden die infolge des Trocknens mit rotbraunem Phlobaphen gefärbten und mit noch unverändertem Gerbstoff imbibierten Zellwände gefärbt und erst einige Zeit nachher das Mangostin, letzteres aber nur sehr schwach grünlich, jedenfalls nur infolge oberflächlicher Verunreinigung mit Gerbstoff, denn eine wässerige Eisenchloridlösung ist ohne Einflufs auf Mangostin.

Konzentrierte Salzsäure. Aufhellung des ganzen Bildes, aber weit langsamer als bei Schwefelsäure. Nur ganz feine Krystalle von Mangostin werden etwas aufgelöst.

Konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat. Die phlobaphen- und gerbstoffhaltigen Zellwände werden dunkelbraun; das Mangostin wurde nicht verändert.

Die in den Sekretbehältern abgelagerten Krystallblättchen sind also nach den auf Seite 431 angeführten Reaktionen Mangostin, und es ist dasselbe nur in diesen zu finden. Letztere finden sich zerstreut hauptsächlich in dem eigentlichen derben Fruchtschalenparenchym, aber auch, wie schon angeführt, in spärlicher Anzahl im äufseren Parenchym. Eine systematische Anordnung ist in beiden nicht wahrzunehmen, ebenso ist die Weite dieser Behälter eine sehr schwankende, obschon nicht zu verkennen ist, dafs im äufseren Teile der Schale fast nur kleinere vorkommen. Die den Sekretraum auskleidenden Zellen sind sehr dünnwandig und ohne Zwischenräume mit ihren Seiten verbunden. Im

Längsschnitte sehen wir sie in der Richtung der Kanalaxe gestreckt. An allen Stellen, wo eine Teilung der secernierenden Zellen eingetreten ist, sind dieselben, besonders nach der Sekretraumseite, gewölbt. Ihr Inhalt ist feinkörnig, ihre Gröfse und Form weicht von den benachbarten Gewebszellen bedeutend ab. Sie enthalten kein Mangostin.

Über einige Abkömmlinge des Tannins.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 18. VI. 1891.)

I. Verbindungen des Tannins mit Acetessigäther.

Die von mir (Annalen der Chemie 238, 369) erwähnte Beobachtung, dafs sich Acetquercin in konzentrierter Schwefelsäure mit Acetessigäther zu einer Substanz umsetzt, welcher Acetessigäther hartnäckig — ätherartig — anhaftet, hat mich veranlafst, Kombinationen des Acetessigäthers mit Tannin resp. Quercin darzustellen. Ich habe daher vor Jahresfrist (Annalen der Chemie 258, 258) über ein zum Ziel führendes Verfahren berichtet, welches in der Einwirkung von Natrium auf die Lösung des Tannins resp. Acetquercins in Acetessigäther beruht. Da sich das Tannin in kaltem Malonsäureäther kaum, in heifsem Malonsäureäther nur spärlich löst, war an die Gewinnung von Tanninabkömmlingen dieses Äthers nicht zu denken; ähnlich, aber bei weitem nicht so gut wie Acetessigäther, reagiert dagegen Lävulinsäureäther mit Tannin.

Die angedeutete Darstellungsweise von Tanninabkömmlingen habe ich verlassen, weil es mir geglückt ist, eine bessere zu finden, welche im Erhitzen eines Gemisches von Tannin und saurem schwefelsaurem Kalium mit Acetessigäther auf 190 bis 200° beruht. Auch bei diesem Verfahren reagiert Lävulinsäureäther entsprechend dem Acetessigäther, liefert aber weniger gute Ausbeute wie derselbe; bei seiner Verwendung tritt der Geruch der schwefligen Säure auf.

Der Malonsäureäther reagiert nicht wie die eben erwähnten Äther, liefert also kein entsprechendes Produkt.

Ein geringer Teil des Tannins verwandelt sich während der Operation in Gallussäure. Im nachfolgenden berichte ich über die Verbindungen des Tannins mit Acetessigäther, die in sehr naher Be-

ziehung zu einander stehen. Je nach der Versuchsdauer werden unter sonst gleichen Umständen zwei Verbindungen erhalten, nämlich:

1. Ditannacetessigäther = $C_{20}H_{18}O_{11} + C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ und
2. Tannacetessigäther = $C_{20}H_{18}O_{11} + H_2O$.

Es sind ätherartige, zersetzliche Abkömmlinge des Tannins, bei deren Bildung der Acetessigäther im Sinne der Formel

$$CH_3 - C(OH) = CH - COOR$$

reagiert. Die Verbindungen werden in folgender Weise bereitet.

Zur Mischung von 20 g Tannin und 30 g fein gepulverten sauren schwefelsauren Kaliums werden 30 g Acetessigäther gefügt und das Ganze im Ölbade auf 190 bis 200° erhitzt. Das Gemisch fließt alsbald zusammen, wirft Blasen, steigt, so daß das Gefäß öfters auf Augenblicke aus dem Ölbade herausgenommen werden muß. Nachdem die Operation 15 Minuten gewährt hat, setzt man noch 10 ccm Acetessigäther zu und erhitzt nochmals 5 Minuten; die erkaltete Schmelze wird hierauf andauernd mit Wasser und Äther behandelt. Durch das Wasser wird Tannin, Gallussäure und Sulfat, durch den Äther etwas Gallussäure und viel Acetessigäther, der nicht reagiert hat, sowie durch seine Vermittelung eine ziemliche Menge des Ditannacetessigäthers entfernt, welcher der Hauptmenge nach in Form einer halbfesten Masse zurückbleibt, die im Exsiccator ausgetrocknet wird, bis sie zugleich geruchlos geworden ist. Der Ätherauszug fluoresciert blau, enthält vielleicht noch Spuren einer kumarinartigen Substanz und liefert nach dem Verdampfen, bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser, eine weitere Menge Ditannacetessigäther.

Dauert das Erhitzen insgesamt 40 Minuten, so wird wesentlich Tannacetessigäther erhalten. Längeres Erhitzen muß vermieden werden, weil sonst die Schmelze dunkel gefärbt wird. Die erkaltete Schmelze wird, wie vorhin angegeben, extrahiert, der zurückbleibende Teig in Alkohol gelöst. Diese Lösung wird mit Äther versetzt, filtriert und in gelinder Wärme verdunstet. Der dickflüssige Rückstand scheidet beim Eingießen in bewegtes kaltes Wasser rohen Tannacetessigäther in halbfester Form ab, der auch bei tagelangem Verweilen unter Wasser nicht fest wird. Er wird in dem Exsiccator ausgetrocknet, bis er geruchlos geworden ist. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser wird später beigemischter Ditannacetessigäther entfernt.

Die beiden Körper bilden in trockenem Zustand leicht zerreibliche, etwas gelbgrau gefärbte Pulver, welche sich in kaltem Wasser nur sehr

wenig lösen. Der Tannacetessigäther löst sich auch in heifsem Wasser nur wenig und widersteht so der verseifenden Wirkung desselben. Der Ditannacetessigäther ist in heifsem Wasser löslich und sehr zersetzlich.

1. Ditannacetessigäther.

Der exsiccatortrockene Äther besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{34}H_{32}O_{22}$.

0,3531 g Substanz lieferten 0,6651 g CO_2 und 0,1382 g H_2O.

Berechnet $C_{34}H_{32}O_{22}$:	Gefunden:
C 51,50 Proz.	51,37 Proz.
H 4,04 „	4,35 „

0,1902 g exsiccatortrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0088 g Wasser oder 4,62 Proz. Wasser. Der Verlust von 2 Molekülen Wasser erfordert 4,56 Proz. Wasser.

Der Ditannacetessigäther löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Acetessigäther, durch dessen Vermittelung auch in Äther, in welchem er selbst, ohne sich zu lösen, zum Teig zerfliefst. Er ist in kaltem Wasser sehr wenig, ziemlich leicht in heifsem Wasser, von dem er zersetzt wird, löslich. Wenn er in heifses Wasser eingetragen, die Lösung abfiltriert und sofort abgekühlt wird, so scheiden sich aus derselben nach vorgängiger weifslicher Trübung sehr feine verfilzte Nädelchen ab, welche sich von dem Ditannacetessigäther durch den Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden.

0,2066 g exsiccatortrockener Substanz verloren bei 100° 0,0053 g Wasser oder 2,56 Proz.

0,1889 g bei 100° trockener Substanz lieferten 0,3720 g CO_2 und 0,0706 g H_2O.

Berechnet $C_{34}H_{30}O_{21}$:	Gefunden:
H_2O 2,33 Proz.	2,56 Proz.
Berechnet $C_{34}H_{28}O_{20}$:	
C 53,96 Proz.	53,71 „
H 3,70 „	4,15 „

Der Ditannacetessigäther wird beim Kochen der wässerigen Lösung gespalten. Hierbei macht sich der Geruch des Acetons bemerklich. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn der Äther mit Wasser und Magnesia gekocht wird. Infolgedessen lieferte die mit 0,6796 g ausgeführte Acetylbestimmung nach der Schiff'schen Methode nur 0,0361 g pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechend 4,12 Proz. Acetyl, während sich 5,43 Proz. Acetyl theoretisch berechnen, wenn man die Bildung von einem Molekül Essigsäure voraussetzt.

Der Ditannacetessigäther schmilzt beim Erhitzen im Reagenzrohre teigig zusammen, bläht sich auf, entwickelt Aceton und dann die Dämpfe des Tannins. Leimlösung und Salzsäure erzeugen in der wässerigen Lösung starke Niederschläge. Silberlösung ruft darin einen weifsen, pulverigen Niederschlag hervor, der beim Aufkochen der Flüssigkeit schwarz wird und zusammenbackt. Läfst man in die wässerige Lösung vorsichtig Bromdampf einströmen, so fällt erst ein weifses Pulver aus, welches bei weiterer Bromzugabe wieder verschwindet. Wird die durch überschüssiges Brom gelb gefärbte Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt, so erzeugt Leimlösung darin starken Niederschlag, vorsichtiger Zusatz von Ammoniak eine prachtvoll rote Flüssigkeit. Es ist dies das Verhalten einer wässerigen Tanninlösung gegen Brom.

Der Ditannacetessigäther löst sich in verdünntem Ammoniak leicht auf und wird aus dieser Lösung, die unter einer Ätherdecke bewerkstelligt wird, durch verdünnte Salzsäure fast unzersetzt niedergeschlagen. Die wässerige Lösung des Niederschlages giebt aber auf Zusatz von Silberlösung eine gelbrot gefärbte Fällung.

Wird der Ditannacetessigäther mit Wasser im geschlossenen Rohre zwei Stunden auf 160° erhitzt, so schmilzt er zuerst und löst sich hernach auf. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Die von etwas dunkelgefärbtem Harz abfiltrierte farblose Lösung riecht stark nach Aceton, welches abdestilliert und in Jodoform umgewandelt wurde. Sie giebt an Äther etwas Gallussäure, an Essigäther Tannin ab. Zum Nachweise des Alkohols wurde der Ditannacetessigäther mit 20proz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt. Unter den gasförmigen Produkten befand sich mit grünem Saum brennbares Chloräthyl.

2. Tannacetessigäther.

Die Abscheidung des Tannacetessigäthers ist weiter oben beschrieben. Er löst sich kaum in kaltem, nicht sonderlich in heifsem Wasser, indem er zu einer beim Erkalten leicht zerreiblichen Masse schmilzt. In Alkohol, Essigäther, Acetessigäther, durch dessen Vermittelung in Äther, in verdünntem Ammoniak ist der Tannacetessigäther leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 160° schmilzt er zunächst zu einem leicht beweglichen Öl. Die Spaltungsprodukte sind hierbei die gleichen wie beim Erhitzen mit 20proz. Salzsäure: die des Ditannacetessigäthers. Brom spaltet den Tannacet-

essigäther einerseits, liefert aber zugleich bromhaltiges, in kochendem Wasser nicht lösliches Produkt.

Die Zusammensetzung des Tannacetessigäthers entspricht der Formel $C_{20}H_{20}O_{12}$.

0,8288 g exsiccatortrockener Substanz verloren bei 100° 0,0316 g Wasser.

0,3532 g bei 100° trockener Substanz lieferten 0,711 g CO_2 und 0,1400 g H_2O.

Berechnet $C_{20}H_{20}O_{12}$:	Gefunden:
H_2O 3,98 Proz.	3,81 Proz.
Berechnet $C_{20}H_{18}O_{11}$:	
C 55,29 Proz.	54,90 „
H 4,15 „	4,40 „

II. Über Hydrotannsäure und Isohydrotannsäure.

Zu einem unerwarteten Resultat führte das eingehende Studium der bei der Einwirkung von Glycerin auf ein inniges Gemisch von Tannin und saurem schwefelsaurem Kalium entstehenden Produkte. Unter gewissen Bedingungen werden nämlich Körper erzeugt, die der empirischen Formel nach reduzierte Anhydroderivate (das beweisen insonderheit die Zahlen für Wasserstoff) des Tannins oder der Gallussäure sind, mit ähnlichen Eigenschaften wie die Hydroquercinsäure und Hydroquergalsäure, den von mir neulich in Liebig's Annalen 263, 108 beschriebenen Reduktionsprodukten der Eichengerbsäuren. Die Reaktion läfst die Bildung von Äthern, Anhydriden oder Kondensationsprodukten derselben mit Glycerin voraussehen. Sie führt auch offenbar zunächst zu Glycerinäthern, welche aber so leicht zersetzlich sind, dafs sie nicht isoliert werden konnten. Ich habe die Reaktion eingehend studiert, weil die amorphe Beschaffenheit der Produkte, der Übergang des Tannins in Gallussäure, derselben in Pyrogallol Zweifel erwecken konnten bezüglich ihrer Einheitlichkeit und ihrer Abkunft. Nach meinen Erfahrungen sind diese Zweifel nicht gerechtfertigt.

Wird bei 100° trockenes Tannin (20 g) innig mit saurem Sulfat (30 g) gemischt, eingedicktes Glycerin (30 g) zugegeben und das Gemisch ca. 20 Minuten, d. h. bis es sich eben zu röten beginnt, auf 190 bis 200° erhitzt, so geht ein namhafter Teil des Tannins in Gallussäure über, welche nebst Tannin der wässerigen Lösung der Schmelze, die ganz glatt erfolgt, mittels Essigäther resp. Äther entzogen wird. Etwa ein Drittel des Tannins bleibt in der Glycerinlösung stecken,

welche von Leim gefällt wird. Trägt man kohlensauren Kalk in dieselbe ein, so färbt sich derselbe sofort blau. Das Glycerin löst entweder das Kali- und Kalksalz des Tannins, oder ein in der Lösung befindlicher Tanninglycerinäther bildet in Wasser leicht lösliche, überaus zersetzliche Salze. Zu solcher Folgerung gelangt man auch bei Weglassung des Bisulfats in dem Reaktionsgemisch. Wenn Gallussäure und Glycerin eine Stunde miteinander auf 190 bis 200° erhitzt werden, so verwandeln sich etwa 20 Proz. der ersteren in Pyrogallol.

Wenn die Tannin enthaltende Mischung länger wie oben angegeben, unter sonst gleichen Verhältnissen, jedoch höchstens 54 Minuten erhitzt wird, so wird es zum Teil in braungefärbte Produkte übergeführt, welche in kaltem Wasser unlöslich sind. Die Schmelze färbt sich zunächst rot, steigt hierauf, während scharf riechende Dämpfe und Wasser, welches Silberlösung reduziert, entweichen.

Gallussäure liefert mindestens teilweise andere Produkte wie das Tannin. Dies beweist ihre rote Färbung und ihr Verhalten gegen Ammoniak.[1] Die mir derzeit zu Gebote stehenden Hilfsmittel erlaubten mir nicht, dem Studium dieser Gallussäureabkömmlinge (Rufigallussäure?) näher zu treten. Das Pyrogallol liefert in gleicher Reaktion Substanzen, welche sich in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe lösen.

Die Isolierung der Tanninderivate geschah in folgender Weise. Die Schmelze wurde abgekühlt und bis zur Entfernung des Sulfats mit kaltem Wasser extrahiert, der rote wässerige Auszug giebt, mit Salzsäure oder mit Leimlösung versetzt, rötliche, flockige Niederschläge, an Äther giebt er Gallussäure ab. Der Rückstand wurde getrocknet, mit absolutem Alkohol extrahiert, der Auszug verdampft, der dickflüssige Rückstand mit viel Alkohol und Äther versetzt, wodurch Isohydrotannsäure ausgefällt wird, während Hydrotannsäure gelöst bleibt. Beim Eingiefsen ihrer sehr konzentrierten Lösung in bewegtes Wasser wird sie gefällt, vollständig erst nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure. Den in absolutem Alkohol unlöslichen Anteilen wird durch andauerndes Extrahieren mit heifsem Wasser eine Beimengung entzogen, welche beim Verdampfen der mit etwas Salzsäure versetzten wässerigen Lösung in ein anhydridisches, rotbraunes, wasserunlösliches Pulver umgewandelt

[1] Die Gallussäureabkömmlinge bilden beim Übergiefsen mit wässerigem Ammoniak blaue, teilweise lösliche Verbindungen. Entwässerte Gallussäure liefert nur wenig ammoniaklösliche Substanz. Die Blaufärbung ist überaus empfindlich und charakteristisch.

wird. Dasselbe quillt in heifsem Essigsäureanhydrid auf, löst sich aber auch bei vielstündigem Erhitzen nicht in demselben, obwohl es Acetyl aufnimmt.

1. Hydrotannsäure.

Die durch Fällen der Essigsäurelösung mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gereinigte Hydrotannsäure ist ein in kaltem Alkohol, kalter verdünnter Essigsäure, warmem Essigsäureanhydrid leicht lösliches braunes Pulver, welches in Essigäther zerfliefst, in konzentrierter Essigsäure weniger löslich ist als in Säure von 20 Proz. Gehalt. Die Hydrotannsäure ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser ein wenig löslich. Wird sie mit Wasser unter Druck auf 160° erhitzt, so schmilzt sie und ist nach 3 Stunden in ein beim Erkalten erstarrendes Harz, welches sich in verdünntem Ammoniak leicht mit brauner Farbe löst, umgewandelt. Die Röhre öffnet sich ohne Druck. Die farblose wässerige Lösung hinterläfst beim Verdampfen wenig Rückstand, der sich der Hauptmenge nach in Essigäther löst. Die Substanz besitzt die Eigenschaften des Tannins (Leim etc.), hat aber stärkeres Reduktionsvermögen wie dasselbe. Wird der Rückstand ohne weiteres mit Bisulfat erhitzt, so entweicht lediglich schweflige Säure.

Beim Erhitzen schmilzt die Hydrotannsäure zum Teig, bläht sich stark auf und verkohlt. Wird ihre Mischung mit Zinkstaub erhitzt, so entwickelt sie beifsend-stechend riechenden Rauch, gerade wie die Hydroquercinsäure.

Die Hydrotannsäure löst sich in Ammoniak mit rein brauner Farbe. Die Lösung absorbiert Sauerstoff und wird von Essigsäure und Salzsäure gefällt.

Die analytischen Bestimmungen ergaben für die bei 100° trockene Hydrotannsäure die Formel $C_{14}H_{14}O_7$; die Elementaranalysen wurden im Bajonettrohre ausgeführt.

1. 0,6677 g exsiccatortrockener Substanz vorloren bei 100° 0,0377 g H_2O.
2. 0,25 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,5221 g CO_2 und 0,1185 g H_2O.
3. 0,3725 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,7769 g CO_2 und 0,1775 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{14}H_{14}O_7 + H_2O$	1.	2.	3.
H_2O 5,77 Proz.	5,64 Proz.	—	—
$C_{14}H_{14}O_7$			
C 57,14 Proz.	—	56,96	56,88 Proz.
H 4,76 Proz.	—	5,26	5,29 „

Die Hydrotannsäure liefert nach vierstündigem Erhitzen ihrer Lösung in Essigsäureanhydrid auf 100° ein in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, kaltem Ammonkarbonat ganz unlösliches, in kalter verdünnter Natronlauge allmählich lösliches gelb gefärbtes Acetylderivat, das nach Schiff's Methode analysiert, 37,15 Proz. Acetyl ergab.

0,4182 g exsiccatortrockener Substanz gaben 0,2005 g pyrophosphorsaurer Magnesia.

Die Formel $C_{14}H_{10}Ac_4O_7$ verlangt 37,23 Proz. Acetyl.

Isohydrotannsäure.

Die Isohydrotannsäure ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser sehr wenig löslich. Sie löfst sich weder in kaltem, noch kochendem absuluten Alkohol, leicht in wässerigem kochenden Alkohol, nicht in kalter verdünnter, wenig in kochender verdünnter und gar nicht in konzentrierter Essigsäure. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Wasser auf 160° sintert sie zusammen, verhält sich im übrigen genau wie die Hydrotannsäure, nur löst sich das wasserunlösliche Hauptprodukt nicht mehr in kaltem verdünnten Ammoniak, sondern erst bei andauerndem Erwärmen darin. Sie bildet ein braunes Pulver, welches sich in Essigsäureanhydrid bei mehrstündigem Erhitzen allmälig völlig löst, beim Erhitzen unter Hinterlassung einer unwägbaren Spur Asche verkohlt. Sie entwickelt beim Erhitzen mit Zinkstaub beifsend-stechend riechenden Rauch. Sie löst sich in verdünntem Ammoniak mit brauner Farbe. Die Lösung absorbiert Sauerstoff. Aus der wässerig alkoholischen Lösung wird sie von wenig Salzsäure in rötlichen Flocken niedergeschlagen. Die bei 100° getrocknete Säure besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_7$.

1. 0,5109 g exsiccatortrockener Substanz verloren bei 100° 0,0281 g H_2O;
2. 0,2503 g bei 100° getrockneter Säure lieferten 0,5255 g CO_2 und 0,1139 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{14}H_{14}O_7 + H_2O$		1.	2.
H_2O	5,77 Proz.	5,50	— Proz.
$C_{14}H_{14}O_7$			
C	57,14 Proz.	—	57,26 „
H	4,76 „	—	5,05 „

Die durch Eingiefsen der Lösung der Isohydrotannsäure in Essigsäureanhydrid in Wasser abgeschiedene und mit Wasser gründlich

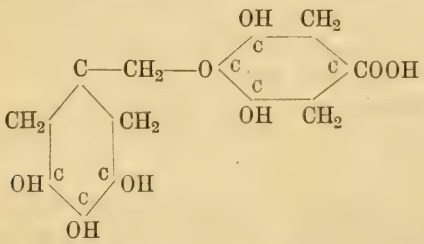
behandelte Acetverbindung bildet ein braunes Pulver, welches sich nicht in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, verdünntem kohlensauren Ammoniak, allmählich in verdünnter Natronlauge auflöst. Die Acetbestimmungen geschahen nach Schiff's Methode, die mit Wasser und Magnesia andauernd gekochte Substanz lieferte eine farblose Lösung, welche völlig verdampft wurde. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser aufgenommen und von einer Spur unlöslichen Magnesiumsalzes abfiltriert. Die folgenden analytischen Angaben beziehen sich auf Material verschiedener Bereitung.

1. 0,5231 g exsiccatortrockener Substanz lieferten 0,119 g $Mg_2P_2O_7$;
2. 0,5948 g „ „ „ 0,2333 g $Mg_2P_2O_7$;
3. 0,5332 g „ „ „ 0,2072 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:		
$C_{14}H_{11}Ac_3O_7$	1.	2.	3.
Ac 30,71 Proz.	29,46	30,39	30,11 Proz.

Aus dem Verhalten der Hydrotannsäure und Isohydrotannsäure ist zu folgern, dafs sie ein hohes Molekulargewicht besitzen, dafs sie keine Glycerinäther sind und auch keinen Glycerinrest enthalten. Der hohe Wasserstoffgehalt beweist, dafs das Glycerin[1] als Reduktionsmittel wirkte.

Über die Konstitution von derartigen, nicht krystallisierbaren Substanzen läfst sich wenig sagen, eine Vermutung giebt folgende Formel wieder:



und die Annahme, es deriviere daraus die Hydrotannsäure durch Austritt von Wasser aus einer Karboxylgruppe und einer Hydroxylgruppe, die Isohydrotannsäure durch Austritt von Wasser aus zwei Hydroxylgruppen; es ist aber sehr fraglich ob in den Substanzen überhaupt Sechseckringe enthalten sind und in welcher Weise die Wasserstoffaddition erfolgte.

Worms, 17. Juni 1891.

---

[1] Vergl. Skraup's Chinolinsynthese.

Über Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung mit Einschlufs einiger neuer Trisulfone.

Von Dr. Ernst Laves.

(Eingegangen den 15. VII. 91.)

Nachdem Kast das von Baumann entdeckte Sulfonal als Hypnoticum erkannt und in die Therapie eingeführt hatte, ist eine grofse Anzahl von Sulfonen synthetisch dargestellt und auf ihre physiologische Wirkung geprüft worden.

Unter Sulfonen versteht man organische Verbindungen, in denen ein zweiwertiges Radikal, „Sulfuryl = SO_2“, mit zwei Kohlenwasserstoffresten oder substituierten Kohlenwasserstoffresten verbunden ist. Je nach der Anzahl der Sulfuryle unterscheidet man Mono-, Di-, Trisulfone etc.

Die Darstellung der Sulfone geschieht entweder durch Oxydation von Sulfiden mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von alkylsulfinsaurem Natrium auf Halogenalkyle.

Oxydierbare Sulfide, d. h. solche, in denen je 2 Kohlenwasserstoffreste durch ein Schwefelatom verbunden sind, stellt man dar:

1. Aus Halogenalkylen mit Kaliumsulfid oder mit Natriummerkaptiden.
2. Durch Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Merkaptanen vermittelst Salzsäure; — die Produkte dieser Reaktion sind von Baumann als „Merkaptale, $RCH(SR)_2$, und Merkaptole, $R_2C(SR)_2$“ bezeichnet worden.
3. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure auf Aldehyde und Ketone, wobei Sulfide mit ringförmiger Bindung entstehen.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich derart, dafs zunächst die Elemente des Schwefelwasserstoffs addiert werden, unter Bildung von Oxymerkaptanen:

$$R_2C{<}^{OH,}_{SH}$$

und dafs dann in zweiter Phase, infolge der kondensierenden Wirkung der Salzsäure, Wasser abgespalten wird. Da hierbei die einfache Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff bestehen bleibt, so wirken im Molekül zwei freie Valenzen nach aufsen. — Dieselben sättigen sich durch Anlagerung zweier benachbarter Moleküle, welche sich ihrerseits ebenfalls verbinden, so dafs drei Moleküle zu einem sechsgliedrigen Ringe zusammentreten nach folgender Gleichung:

$$3R_2CO + 3H_2S = 3R_2C{<}^{OH}_{SH}$$

$$3R_2C{<}^{OH}_{SH} = 3H_2O + \begin{matrix} & CR_2 & \\ S & & S \\ | & & | \\ CR_2 & & CR_2 \\ & S & \end{matrix}$$

Sobald bei mindestens zwei der Kernkohlenwasserstoffe die mit „R“ bezeichneten Substituenten unter sich verschieden sind, können solche Trisulfide, und ebenso deren Oxydationsprodukte, in zwei stereoisomeren Formen auftreten, wie Baumann und Fromm experimentell nachgewiesen haben[1]. Die Isomeren sind als Cis- und Transformen zu bezeichnen, analog den von Bayer[2] untersuchten Hydroterephtalsäuren und Buchner's[3] Trimethylenderivaten.

Die Oxydation obiger drei Klassen von Sulfiden wird, wie bereits erwähnt, mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ausgeführt, wobei als Zwischenprodukte häufiger Sulfonsulfide auftreten. — Bis vor kurzem konnte man nach dieser Methode nur Sulfone darstellen, welche am gleichen Kohlenstoffatom höchstens zwei Sulfongruppen — Sulfuryl + 1 Kohlenstoffrest — enthielten, neuerdings ist es jedoch gelungen, ausgehend von Trithioameisensäureestern und deren Homologen, auch Sulfone mit drei Sulfongruppen am gleichen Kohlenstoffatom zu gewinnen.

Die zweite oben erwähnte Methode der Darstellung von Sulfonen ist von Otto[4] angegeben, sie besteht darin, dafs man sulfinsaures Natrium auf Halogenalkyl einwirken läfst. Letztere Monosulfone sind identisch mit den durch Oxydation erhaltenen. Die Polysulfone unterscheiden sich von den oxydierten Sulfiden durch die Stellung der Sulfongruppen im Molekül; es befindet sich am gleichen Kohlenstoffatom nur je eine Sulfongruppe, selbst wenn das in Reaktion tretende Halogenalkyl mehrere Halogenatome am gleichen Kohlenstoffatom enthielt. Die Reaktion verläuft in letzterem Falle derart, dafs eines der Halogenatome durch eine Sulfongruppe substituiert wird, die übrigen durch Wasserstoff auf Kosten eines Teiles der Sulfinsäure, im Sinne folgender Gleichung:

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XXIV, 1419.
[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 245, 103.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. XXIII.
[4] Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1272.

$$\begin{matrix} RCCl_2 \\ | \\ RCCl_2 \end{matrix} + 4\,RSO_2Na + 2\,H_2O = \begin{matrix} RCHSO_2R \\ | \\ RCHSO_2R \end{matrix} + 4\,NaCl + 2\,RSO_3H$$

Diese Klasse von Polysulfonen ist gegen Oxydationsmittel, gegen Alkalien und konzentrierte Säuren weniger beständig als die oben erwähnten oxydierten Sulfide. Letztere sind andererseits bedeutend reaktionsfähiger, wenn sie saure Wasserstoffatome enthalten, d. h. Wasserstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom, an welches Sulfongruppen gelagert sind; diese Wasserstoffatome sind durch Alkyle, Halogene oder Metalle substituierbar.

Es wäre jedoch unrichtig, zu folgern, dafs in diesen zwei Klassen von Polysulfonen die Konstitution der Sulfongruppen selbst verschieden sei, da sie in ihrem chemischen Verhalten so sehr von einander abweichen. Vielmehr hat Stuffer[1] auf Grund zahlreicher Untersuchungen den Nachweis geführt, dafs die gröfsere oder geringere Beständigkeit der Sulfone bedingt ist durch die verschiedene Stellung der Sulfongruppen im Molekül; und dafs leichter Spaltung des Moleküls eintritt, falls Karboxyl oder andere saure Atomkomplexe neben den Sulfongruppen vorhanden sind. Bei der Verseifung der Polysulfone tritt meist Sulfinsäure auf.

Von den physiologischen Versuchen mit Sulfonen sind vor allem die systematischen Untersuchungen von Baumann und Kast[2] zu erwähnen.

Aus den Versuchen geht hervor, dafs die Wirkung der Sulfone von ihrer chemischen Lagerung und Zusammensetzung abhängig ist. Die Monosulfone und die Polysulfone Otto's erwiesen sich als wirkungslos. Die durch Oxydation erhaltenen Disulfone wirken nur bei Gegenwart von Äthylgruppen, welche tertiär oder quaternär an Kohlenstoff gebunden sind, einerlei, ob durch Vermittelung von Sulfuryl oder direkt. Die Intensität der Wirkung der einzelnen Disulfone steht in direktem Verhältnis zu der Anzahl der im Molekül enthaltenen Äthylgruppen; Methylgruppen in gleicher Bindung führen hypnotische Wirkung nicht herbei.

Solche äthylhaltige Sulfone können aber nur dann wirken, wenn sie in Wasser ziemlich löslich sind und wenn sie im Organismus langsame Zersetzung erleiden. Sulfone, welche im Organismus

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 3241.
[2] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. XIV, H. 1.

schnell oder nur in geringem Maſse zersetzt werden, haben sich als wirkungslos erwiesen. Die wirksamen Sulfone sind dadurch, daſs sie vom Organismus nur langsam resorbiert werden, ziemlich ungefährlich. Denn bei Eingabe zu groſser Quantitäten passiert ein Teil des Sulfons unzersetzt den Körper, ohne Vergiftungserscheinungen hervorzurufen, und wird im Harn wieder ausgeschieden.

Einige Sulfone, welche durch chemische Reagentien leicht zerstört werden, zeigen sich gegenüber dem tierischen Organismus sehr widerstandsfähig. So passiert nach Baumann und Kast[1] das Diäthylendisulfon den Körper unzersetzt, desgleichen nach Autenrieth[2] Sulfonale, von denen ein oder mehrere Wasserstoffatome der Methylgruppen durch Chlor substituiert sind, sämtlich Verbindungen, welche durch Alkali leicht verseift werden.

Aus alledem geht hervor und ist durch Versuche vielfach bestätigt, daſs von den Sulfonen die günstigsten Bedingungen bezüglich der physiologischen Wirksamkeit bei dem Sulfonal, dem Trional und Tetronal vorliegen.

Die Wirksamkeit dieser drei Sulfone soll ungefähr im Verhältnis zu der Anzahl der Äthylgruppen im Molekül stehen.

Autenrieth[3] hat versucht, durch Einführung von Chlor oder einer dritten Äthylsulfongruppe die Wirkung des Sulfonals zu erhöhen. Durch Anwendung von substituierten Acetonen gelangte er zu Sulfonalen, welche in den Methylgruppen an Stelle von einem oder mehreren Wasserstoffatomen Chlor resp. eine Äthylsulfongruppe enthalten. Sämtliche derartige Produkte zeigten sich jedoch wirkungslos.

Das Äthylsulfonsulfonal:

$$\begin{matrix} CH_2 . SO_2C_2H_5 \\ \quad > C < (SO_2C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

ist das einzige physiologisch untersuchte Trisulfon; es enthält die Sulfongruppen von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, ist infolgedessen sehr leicht verseifbar und somit wirkungslos.

Trisulfone, welche die drei Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom enthalten, sind erst neuerdings synthetisch dargestellt, worüber bereits eine kurze Mitteilung vorliegt.[4] Entsprechende Sulfide, Ortho-

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. XIV, H. 1.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. XXIV, 166.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. XXIV, 166.
[4] Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 1414.

thioameisensäureester,[1] sind allerdings mit Äthyl, Phenyl und Benzyl seit Jahren bekannt; ausführliche Oxydationsversuche sind aber nur mit dem Äthylester angestellt. Dieselben haben ergeben, dafs hierbei nicht Trisulfon, wie man erwarten sollte, sondern Diäthylsulfonmethan, $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$ entsteht, indem eine Sulfidgruppe als Sulfonsäure abgespalten wird. Aus dem Verlauf der Oxydation des analogen Trithioameisensäurephenylesters mufs man den Schlufs ziehen, dafs in erster Phase Disulfonsulfid gebildet wird, dafs dieses aber sofort oxydative Spaltung erleidet, nach folgender Gleichung:

$$CH\begin{matrix}SC_2H_5\\(SO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + O_2 + H_2O = CH_2(SO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5SO_3H$$

Bei der Oxydation des erwähnten Orthothioameisensäurephenylesters erhielt Gabriel[2] Phenyldisulfid. Wendet man indessen reinen Ester, welcher farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 39,5° darstellt, an und oxydiert mit kalter 3proz. Kaliumpermanganatlösung, gemischt mit ebensolcher Schwefelsäure, unter beständigem Schütteln (wobei man vorteilhaft den Ester vorher in Benzol löst), so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf.

In der Flüssigkeit befinden sich beträchtliche Mengen Benzolsulfosäure gelöst, in dem ausgeschiedenen Braunstein aber ein Körper von der Zusammensetzung:

$$CH\begin{matrix}SC_6H_5\\(SO_2C_6H_5)_2\end{matrix}$$

welcher bei 176° schmilzt und welcher ein Disulfonsulfid darstellt, das auf diese Weise nicht weiter oxydierbar ist. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkalien aber leicht löslich; das vorhandene saure Wasserstoffatom kann durch Alkyle, jedoch nicht durch Halogene ersetzt werden. Um es in Trisulfon überzuführen, löst man es in Alkali und läfst unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure Permanganatlösung hinzufliefsen. Nach 2 Tagen ist die Oxydation beendet; das entstandene Trisulfon vom Schmelzpunkt 213° zeigt stark saure Eigenschaften, es ist ungemein beständig selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure. Von physiologischen Versuchen wurde bei diesen Körpern Abstand genommen, da sie keine Äthylgruppen enthalten.

Die Untersuchungen des Disulfonsulfids und des Trisulfons führten indirekt zur Synthese eines Trisulfons, welches drei Äthylsulfongruppen

[1] Ber. d. d. chem. Ges. X, 185.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. X, 185.

an einem quaternären Kohlenstoffatom enthält. Es wurde nämlich beobachtet, dafs methyliertes Disulfonsulfid auch in saurer Permanganatlösung zu methyliertem Trisulfon oxydiert werden kann. Sollte es demnach gelingen, einen methylierten Ester, Trithioessigsäureäthylester, darzustellen, so war anzunehmen, dafs derselbe mit Permanganat und Schwefelsäure direkt zu Trisulfon oxydiert würde, ohne Zwischenbildung von leicht zersetzlichem Disulfonsulfid. Der Versuch bestätigte diese Überlegung.

Trithioessigsäureäthylester,

$CH_3C(SC_2H_5)_3$.

Obiger Äther entsteht durch Einwirkung von Methylchloroform auf Natriumäthylmerkaptid:

$$CH_3CCl_3 + 3C_2H_5SNa = CH_3C(SC_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Die Ausbeuten sind, auf das Merkaptan berechnet, nahezu theoretische, wenn 3 Moleküle Äthylmerkaptan, 5 Moleküle Ätznatron in 20 proz. wässeriger Lösung und $1^1/_2$ Molekül Methylchloroform in Druckflaschen auf 100° erhitzt werden. Nach zwei bis drei Tagen ist die Reaktion beendet; der spezifisch schwere Ester kann vermittelst des Scheidetrichters leicht von der wässerigen Schicht getrennt werden, in welcher Äthylmerkaptan nicht mehr vorhanden ist.

Der Ester stellt ein dickflüssiges, widerwärtig riechendes Öl dar, das wegen seines üblen Geruches weder destilliert noch analysiert werden konnte. Der Beweis, dafs in der That Trithioessigsäureäthylester vorlag, wurde durch die Analyse des in quantitativer Ausbeute dargestellten Oxydationsproduktes erbracht.

Triäthylsulfonmethylmethan,

$CH_3C(SO_2C_2H_5)_3$.

Dieses Trisulfon wird in der Weise erhalten, dafs der obige Ester, in wenig Benzol gelöst, mit 3 proz. Permanganatlösung, der das halbe Volumen 3 proz. Schwefelsäure zugesetzt ist, unter Abkühlung anhaltend geschüttelt wird. Die Reaktion tritt anfangs jedesmal nach Zusatz neuer Oxydationsflüssigkeit sehr heftig ein, mufs aber schliefslich durch schwaches Erwärmen unterstützt werden. Das Benzol verjagt man sodann dadurch, dafs man mehrere Stunden lang einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet. Nachdem durch Zusatz von schwefliger Säure dieselbe entfärbt und aufserdem der ausgeschiedene Braunstein

als Mangandithionat in Lösung gebracht ist, bleibt das Trisulfon als amorphes, weifses Pulver zurück. Es krystallisiert, in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten desselben in glasglänzenden, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°.

Um dieses Trisulfon analysenrein zu erhalten, wurden die Krystalle in wenig Chloroform gelöst und durch Zusatz von Äther wieder ausgefällt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,315 Substanz gaben: 0,182 H_2O = 6,41 Proz. H,
0,364 CO_2 = 31,51 Proz. C,
0,0773 „ „ 0,175 $BaSO_4$ = 31,1 Proz. S,
0,1265 „ „ 0,291 $BaSO_4$ = 31,59 Proz. S.

Berechnet für $CH_3C(SO_2C_2H_5)_3$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	
C	31,37	31,51	—	—	Proz.
H	5,88	6,44	—	—	„
S	31,38	—	31,1	31,59	„
O	31,37	—	—	—	„
	100,0	—	—	—	„

Das methylierte Trisulfon ist in heifsem Alkohol und in Chloroform leicht löslich, in kaltem Alkohol und Äther fast unlöslich; in Wasser vermag es sich bei 40° C. 1 : 120 zu lösen, bei 15° C. 1 : 500. Gegen Alkalien ist es indifferent und sehr beständig; da ein saures Wasserstoffatom nicht vorhanden ist, kann es sich mit denselben nicht vereinigen. Durch alkalische Permanganatlösung wird das Trisulfon beim Erhitzen zersetzt. Sehr beständig ist es aber gegen konzentrierte Schwefelsäure, aus welcher es unverändert umkrystallisiert werden kann.

Der Geschmack des Sulfons ist intensiv bitter, an Chinin erinnernd.

Auf Grund der oben angeführten Beobachtungen von Baumann und Kast dürfte man im vorliegenden Triäthylsulfonmethylmethan ein wirksames Schlafmittel vermuten.

Es befinden sich drei Äthylgruppen im Molekül, welche an ein quaternäres Kohlenstoffatom gelagert sind; das Sulfon ist ferner in Wasser ziemlich löslich und ist nicht verseifbar. Hiernach müfste die Wirkung des methylierten Trisulfons eine ähnliche sein wie die des Trionals, wenn es auch der weiteren Bedingung genügt, dafs es im Organismus langsame Zersetzung erleidet. Es wurden daher in dieser Richtung physiologische Versuche angestellt.

1. 3,0 g wurden in Pulverform einem Hunde von 9 kg Gewicht eingegeben und derselbe 4 Stunden hindurch beobachtet. Geringe Symptome von Müdigkeit zeigten sich bei Beginn der zweiten Stunde $^1/_2$ Stunde lang; im übrigen waren Veränderungen nicht wahrzunehmen.

Um zu prüfen, ob das Trisulfon im Körper des Hundes zersetzt war, wurde sein Harn von der nächsten Nacht gesammelt und untersucht.

Der Harn mitsamt der krystallinischen Ausscheidung, welche vorhanden war, wurde zweimal mit dem gleichen Volumen Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde bis auf $^1/_{10}$ abdestilliert und der Rückstand mit viel Äther versetzt. Es wurden so 0,9 g reinen unveränderten Trisulfons wiedergewonnen.

2. Einen weiteren Versuch führte ich an mir selbst aus: 1,0 g, vormittags genommen, rief geringe, nicht anhaltende Müdigkeit hervor; doch zeigte sich nicht unbeträchtliche Einwirkung auf die Herzthätigkeit, indem der Pulsschlag im Verlauf einer Stunde von 75 auf 60 zurückging, um nach 3 Stunden wieder auf 72 anzusteigen.

Eine zweite Dosis von 1,5 g, 4 Stunden nach der ersten Dosis genommen, rief die gleichen Symptome hervor, und zwar bezüglich der Wirkung auf die Herzthätigkeit etwas intensiver.

Dem Harn der nächsten 24 Stunden wurde nach dem Eindampfen auf $^1/_6$ Volumen durch dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform nach obiger Methode 0,85 g unveränderten Trisulfons entzogen.

Da die Ausscheidung der Sulfone im Harn nach Beobachtungen Baumann's tagelang andauert, in den beiden untersuchten Fällen aber in kurzer Zeit relativ grofse Mengen Sulfon wieder ausgeschieden wurden, so mufs man annehmen, dafs bei weitem der gröfste Teil des Trisulfons im Organismus nicht zersetzt wird und daher wirkungslos ist. Ein geringer Bruchteil wird vielleicht gespalten zu Äthylidendiäthylsulfon, $CH_3CH(SO_2C_2H_5)_2$, welches nach den Untersuchungen von Baumann und Kast Störungen der Herzthätigkeit hervorruft.[1]

Das Triäthylsulfonmethylmethan ist stellungsisomer mit dem oben erwähnten Äthylsulfonsulfonal Autenrieth's; dieses ist im Gegensatz zu ersterem ziemlich unbeständig und wird dementsprechend durch Alkalien leicht verseift; beide sind als Schlafmittel unwirksam.

Läfst man Natriumphenylmerkaptid auf Methylchloroform einwirken, so verläuft die Ester- und Sulfonbildung (bei der Oxydation) in ganz

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. XIV, H. 1.

analoger Weise; nicht so bei Anwendung von Benzylmerkaptan. Hierüber, sowie über die Einwirkung von Phenylchloroform oder Benzotrichlorid auf Natriummerkaptide werde ich in kurzem ausführlich berichten.

Freiburg i. Br.

Laboratorium des Professors E. Baumann.

Zur Kenntnis des Phenacetins und über m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin.

Von W. Autenrieth und O. Hinsberg.

(Eingegangen den 15. VIII. 1891.)

Das Phenacetin, welches von O. Hinsberg entdeckt und von G. Kast[1] in die Medizin eingeführt worden ist, findet seit einer Reihe von Jahren eine ausgedehnte arzneiliche Anwendung, besonders als Antipyreticum und Antineuralgicum. Es ist unter diesen Umständen von einigem Interesse, eine Reaktion kennen zu lernen, durch welche sich das Phenacetin von dem ihm äufserlich sehr ähnlichen Antifebrin und auch von anderen Antipyreticis scharf unterscheidet. Eine solche Identitätsreaktion für Phenacetin haben wir in der Nitrierung desselben gefunden: Übergiefst man fein gepulvertes Phenacetin mit 10 bis 12proz. Salpetersäure und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit gelb bis orange, und gleichzeitig wird das bis dahin farblose Phenacetin in eine intensiv gelb gefärbte Nitroverbindung übergeführt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich eine weitere Menge der Nitroverbindung in gelben Nadeln ab. Antifebrin und Antipyrin bleiben unter diesen Bedingungen unverändert, so dafs also die Erkennung des Phenacetins mit Hilfe von verdünnter Salpetersäure keine Schwierigkeiten macht. Durch konzentrierte heifse Salpetersäure wird Antifebrin ebenfalls gelbrot, und Antipyrin giebt eine rote Lösung. — Zur näheren Charakterisierung des Phenacetins resp. der gelben Nitroverbindung kann man noch, nach dem Umkrystallisieren derselben aus wenig Wasser, den Schmelzpunkt bestimmen. Er liegt bei 103° C.

---

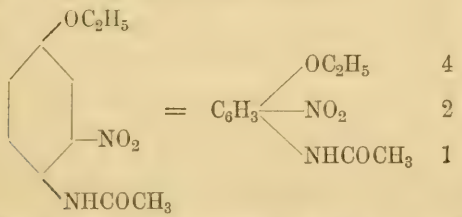
[1] Über die Wirkung des Phenacetins. Centralbl. f. d. mediz. Wissensch. 26. Febr. 1887.

Wir haben uns in der vorliegenden Abhandlung die Aufgabe gestellt, die Natur des auf die eben angegebene Weise entstehenden Nitrokörpers festzustellen und einige Derivate desselben zur näheren Charakterisierung darzustellen.

Die Untersuchung hat ergeben, dafs ein Mononitrophenacetin vorliegt, dessen Nitrogruppe in Orthostellung zur Acetamidogruppe steht. Letztere Thatsache wurde bewiesen durch die Überführung des Nitrophenacetins in Nitrophenetidin und durch die Reduktion des letzteren zu m-Äthoxylphenylendiamin. Dieses erwies sich aber, wie durch verschiedene charakteristische Derivate festgestellt wurde, als ein Orthodiamin, wodurch die Stellung der Nitrogruppe und damit die Konstitution des Nitrophenacetins unzweideutig bewiesen ist.

Im folgenden geben wir eine Beschreibung der zum Zweck der Beweisführung dargestellten Substanzen.

O-Nitrophenacetin:



Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir von einem uns von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld freundlichst überlassenen Präparate aus. Dasselbe ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. 0,2131 g Substanz gaben 0,5272 g CO_2 und 0,1453 g H_2O:
II. 0,1965 g Substanz gaben bei 26° C. und 743 mm Barometerstand 15,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{10}	120	67,04	67,50	
H_{13}	13	7,26	7,57	
N	14	7,82		8,33
O_2	32	17,88		
	179	100,00		

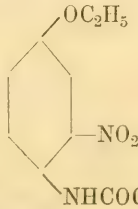
Dieses Phenacetin, welches sich somit als chemisch rein erwies, wurde im feingepulverten Zustande in etwa die doppelte von der Theorie geforderte Menge 10- bis 12proz. Salpetersäure eingetragen, das Gemisch zum Sieden

erhitzt und einige Zeit tüchtig umgeschüttelt; es bildet sich hierbei in nahezu quantitativer Ausbeute das Mononitrophenacetin. Es färbt sich dabei, wie bereits erwähnt, die Flüssigkeit in dem Maſse, als die Temperatur steigt, gelb bis orangerot, indem das Phenacetin auch gröſstenteils in Lösung übergeht. Wird zu lange erhitzt, zumal bei einem groſsen Säureüberschuſs, so tritt eine Entwickelung von Untersalpetersäure ein, und es wird gleichzeitig ein stechender, an Chinon erinnernder Geruch wahrgenommen. Läſst man alsdann das Reaktionsprodukt vollständig erkalten, so scheidet sich das o-Nitrophenacetin in den meisten Fällen als eine krümlige, krystallinische, gelb- bis braunrot gefärbte Masse aus. Dieselbe wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

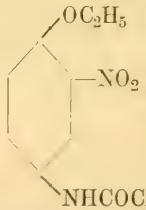
Das Nitrieren des Phenacetins kann vorteilhaft auch auf die Weise ausgeführt werden, daſs man das feingepulverte Phenacetin mit verdünnter Salpetersäure anschüttelt und konzentrierte Salpetersäure im geringen Überschusse in kleinen Portionen und unter tüchtigem Umschütteln zusetzt; es wird hierbei unter beträchtlicher Erwärmung das Phenacetin nitriert, und ist weiteres Erwärmen nicht notwendig. Im Gegenteil ist Kühlen häufig geboten, sobald nämlich die Reaktionstemperatur zu hoch steigt, so daſs die roten Dämpfe der Untersalpetersäure auftreten oder die Flüssigkeit selbst zum Kochen kommt. In diesem Falle tritt eine weitgehende Oxydation ein, die Ausbeuten an Nitrophenacetin sind nicht nur geringe, sondern dasselbe wird auch mit harzigen, schwer trennbaren Stoffen verunreinigt.

Nach beiden Darstellungsmethoden erhält man stets nur ein Mononitrophenacetin, welchem einer der beiden folgenden Ausdrücke zukommen kann:

I.



II.



Das Nitrophenacetin hat, wie schon erwähnt, bestimmt die Konstitution I., da sich dasselbe leicht in ein weiter unten zu besprechendes Orthodiamin überführen läſst.

Es bedingt somit beim Nitrieren des Phenacetins den Ort der eintretenden NO_2-Gruppe die Acetamidogruppe, indem sie stärker anziehend

auf die negative Nitrogruppe wirkt wie das gleichzeitig im Molekül vorhandene Äthoxyl.

Die Bildung eines Dinitrophenacetins wurde niemals beim Nitrieren des Phenacetins, auch bei grofsem Salpetersäureüberschufs, beobachtet.

Die Analyse lieferte Werte, die für ein Mononitrophenacetin stimmen:

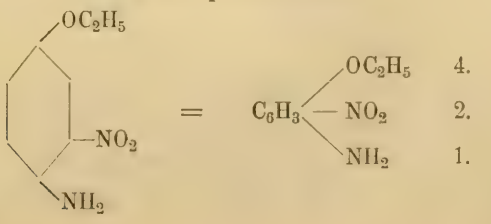
I. 0,1825 g Substanz gaben 0,36 g CO_2 und 0,096 g H_2O,
II. 0,2722 g „ „ bei 21° C. und einem Barometerstand von 746 mm 30,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{10}	120	53,57	53,78	—
H_{12}	12	5,36	5,84	—
O_4	64	28,57	—	—
N_2	28	12,50	—	12,38
	224	100,00		

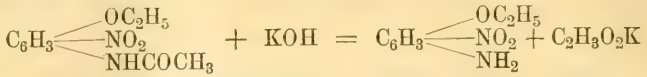
Das Nitrophenacetin krystallisiert aus Wasser in langen, weichen, seidenglänzenden, schön gelben Nadeln, die bei 103° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Entwickelung roter Dämpfe.

Es ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in siedendem Wasser ziemlich löslich. Es löst sich ferner in kaltem verdünnten Alkohol wenig, in heifsem verdünntem und in absolutem Alkohol sowie in Äther und Chloroform leicht. Mit Wasserdämpfen ist das Nitrophenacetin kaum flüchtig. Wie schon erwähnt, kann die Bildung des Nitrophenacetins zum Identitätsnachweise von Phenacetin dienen. Will man dabei das Nitrophenacetin in Substanz erhalten und von diesem den Schmelzpunkt bestimmen, so sind nach unseren Erfahrungen mindestens 0,2 bis 0,5 g Phenacetin erforderlich. Begnügt man sich aber mit der empfindlichen Farbenreaktion, so können noch deutlich 0,01 g Phenacetin nachgewiesen werden. Bei so geringen Mengen wird man die Reaktion am besten auf einem Uhrglase ausführen.

o-Nitrophenetidin:



Wird o-Nitrophenacetin in heifsem Alkohol gelöst und die Lösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge wässeriger oder alkoholischer Kalilauge kurze Zeit zum Kochen erhitzt, so krystallisiert während des Erkaltens das Nitrophenetidin in langen, roten Nadeln aus:



Ein einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol genügt, um den Körper chemisch rein zu erhalten.

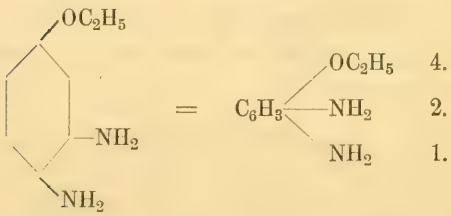
Das o-Nitrophenetidin bildet, aus Alkohol krystallisiert, prachtvoll rot gefärbte, oft zolllange, glänzende Prismen, die bei 113° schmelzen. Es dürfte zu den schönsten organischen Verbindungen gehören und zeigt gewisse Ähnlichkeit im Aussehen mit der krystallisierten Chromsäure und dem Alizarin. — Es ist in Wasser nahezu unlöslich und in kaltem Alkohol sehr schwer löslich; in heifsem Alkohol wie auch in Äther, Chloroform löst sich das Nitrophenetidin leicht auf.

Die Analyse liefs folgende Zahlen finden:

I. 0,1915 g Substanz gaben 0,3704 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.
II. 0,2455 g Substanz lieferten bei 738 mm Barometerstand und 23° C. 33,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_8H_{10}N_2O_3$			Gefunden: I.	II.
C_8	96	52,74	52,75	—
H_{10}	10	5,49	6,00	—
N_2	28	15,38	—	15,06
O_3	48	26,39	—	—
	182	100,00		

m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin:



Die Reduktion des Nitrophenetidins zu Äthoxylphenylendiamin wurde in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub vorgenommen, eine Methode, welche, wie wir gefunden haben, auch bei dem Orthonitranilin und o-Nitrotoluidin mit sehr gutem Erfolge

anwendbar ist. Die Methode hat vor der üblichen Reduktionsmethode mit Zinn und Salzsäure den Vorzug, dafs sie vorzügliche Ausbeuten an freiem Diamin giebt und dafs das lästige Wegschaffen des Zinns aus der Reaktionsflüssigkeit vermieden wird. Wir verfuhren in vorliegendem Falle folgendermafsen:

Das Nitrophenetidin, in Mengen von 50 bis 100 g, wird in einem geräumigen Kolben in 95proz. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, sodann verdünnte, wässerige Natronlauge zugesetzt und allmählich in die kochend heifse Flüssigkeit Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen.

Es tritt hierbei eine ziemlich heftige Reaktion ein; man setzt, sobald ein Schwächerwerden der Reaktion zu beobachten ist, neue Mengen von Zinkstaub hinzu unter zeitweiligem Umschütteln der Flüssigkeit und fährt mit dem Erhitzen und Zusatz von Zinkstaub so lange fort, bis die ursprünglich rote Flüssigkeit nahezu farblos geworden ist.

Das Ende der Reaktion ist leicht daran zu erkennen, dafs ein stärkeres Aufschäumen der Flüssigkeit, durch die energischere Wasserstoffentwickelung bedingt, auftritt und der Schaum beim Umschütteln farblos oder schwach gelblich, nicht mehr rotbraun erscheint. Sollte die Flüssigkeit gegen Ende der Reaktion zu sehr eingedickt sein, so verdünnt man zweckmäfsig mit Alkohol. Operiert man auf die angegebene Weise, so sind in $1^1/_2$ bis 2 Stunden 100 g Nitrophenetidin zu o-Diamin reduziert. Folgende Gleichung versinnlicht den hierbei stattfindenden Prozefs:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NO_2\\NH_2\end{cases} + 6\,H = C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\\NH_2\end{cases} + 2\,H_2O.$$

An Stelle des Nitrophenetidins kann auch direkt Nitrophenacetin verwendet werden, da die Acetylgruppe während der Reaktion abgespalten wird.

Das Reduktionsprodukt wird alsdann abfiltriert — das Filtrat ist auch bei vollständiger Reduktion stets rötlich bis bräunlich gefärbt — und der Zinkrückstand nochmals mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden im Wasserstoffstrome eingedampft, um die Oxydation des Diamins durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Der bleibende, dunkelgefärbte Verdampfungsrückstand wird mit wenig Wasser verdünnt, wobei das Diamin sich als braun bis schwarzbraun gefärbtes Öl ausscheidet, das bei längerem Stehen, zumal unter gutem

Kühlen, zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Das abgeschiedene Diamin wird zweckmäfsig abgesaugt, mit etwas Wasser zur Entfernung von anhaftendem Natron und Zink ausgewaschen und möglichst rasch auf Thonplatten getrocknet. Das so gewonnene, noch nicht ganz reine Äthoxyl-o-Phenylendiamin ist für die meisten Reaktionen geeignet. Um es im analysenreinen Zustande zu gewinnen, wird das trockene Rohprodukt der Destillation unterworfen, wobei das Diamin zwischen 294 bis 296° nahezu unzersetzt überdestilliert. Die Elementaranalyse des destillierten und aus Äther umkrystallisierten Diamins lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1789 g Substanz gaben 0,4138 g CO_2 und 0,1388 g H_2O.
II. 0,220 g Substanz lieferten unter einem Druck von 738 mm und bei 23° C. 35,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_8C_{12}ON_2$:		Gefunden:	
			I.	II.
C_8	96	63,15	63,08	—
H_{12}	12	7,89	8,50	—
O	16	10,54	—	—
N_2	28	18,42	—	17,98
	152	100,00		

Das m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin stellt, frisch destilliert, eine weifse, aus feinen, langen Nadeln bestehende Krystallmasse dar, die, wie viele aromatische Aminkörper, schon durch den Luftsauerstoff leicht verharzt wird, indem es sich rot, braun bis schwarzbraun färbt. Aus Äther krystallisiert es in prachtvoll glänzenden, grauweifsen Blättchen, die vollkommen trocken, ziemlich lange unzersetzt aufbewahrt werden können. In Wasser ist das Diamin ziemlich löslich, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich. Es schmilzt bei 71 bis 72° und destilliert zwischen 294 bis 296° beinahe unzersetzt. Es ist eine ziemlich starke Base, bläut Lackmus und bildet mit 2 Äquivalenten Säure zum Teil schön krystallisierende Salze.

Schwefelsaures m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2,\ H_2SO_4\\NH_2\end{cases}$$

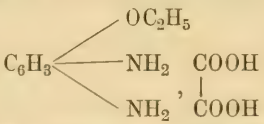
Dieses Salz wird leicht erhalten durch Neutralisation der wässerigen Lösung des Diamins mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen der Salzlösung und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser. Da das Salz hartnäckig etwas roten Farbstoff zurückhält, so ist häufig ein

Digerieren der Salzlösung mit Tierkohle, eventuell ein öfteres Umkrystallisieren geboten. Aus der wässerigen Lösung kann auch vorteilhaft mit Alkohol das Sulfat ausgefällt werden. Das Sulfat krystallisiert aus Wasser in langen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem Wasser leicht löslich und in Alkohol nahezu unlöslich. Die Schwefelsäurebestimmung, in salzsaurer Lösung mit Chlorbaryum ausgefällt, ergab folgendes Resultat:

0,135 g Sulfat gaben 0,1263 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$H_2SO_4 = 39{,}20$ Proz.	39,62

Oxalsaures m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin:

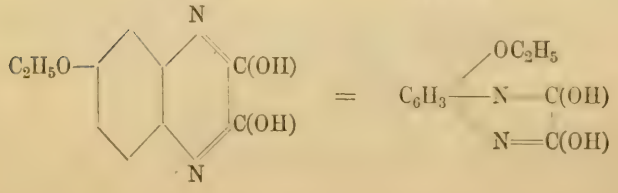


Das Oxalat wird am einfachsten auf die Weise dargestellt, dafs man die alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen Diamin und reiner Oxalsäure mischt und die Salzlösung einige Zeit mit Tierkohle kocht, um stets anhaftende Farbstoffe zu entfernen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert während des Erkaltens das Oxalat in glänzenden, beinahe farblosen Blättchen aus. — Aus wässeriger Lösung wird das Salz in nur unscheinbaren, krystallinischen, meistens rötlich gefärbten Massen erhalten. Das Oxalat ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Zusatz von Äther das Salz ausgefällt, was auch vorteilhaft zur Reindarstellung des Salzes dienen kann.

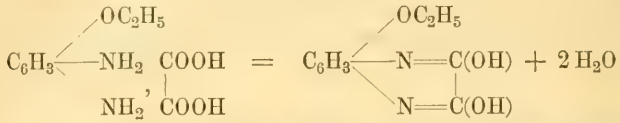
Die Analyse des Salzes, aus Alkohol erhalten, lieferte folgende Werte:
0,164 g Substanz gaben 0,2949 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_5$:	Gefunden:
C 49,58	49,10
H 5,8	6,36

m-Äthoxyl-Dioxychinoxalin:



Der eine von uns[1]) hat, gelegentlich seiner Studien über Chinoxalinbasen, entdeckt, dafs durch Erhitzen von oxalsaurem m-p-Toluylendiamin auf 160° unter Austritt von 2 Mol. H_2O ein Chinoxalinderivat sich bildet. — In ganz dem gleichen Sinne reagiert das oben beschriebene Oxalat unter Bildung von m-Äthoxyl-Dioxychinoxalin, wodurch ebenfalls die Natur des m-Äthoxylphenylendiamins als Orthodiamin bewiesen wird.



Noch einfacher gestaltet sich die Darstellung des Chinoxalinkörpers, wenn man das Diamin mit überschüssiger Oxalsäure im Ölbade bei 140° bis 150° etwa $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Gegen 100° schmilzt die Masse zusammen unter reichlicher Entwickelung von Wasserdämpfen; man steigert dann allmählich die Temperatur, bis der Inhalt wieder vollkommen fest geworden ist. Die Reaktionsmasse wird dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wodurch das Äthoxyldioxychinoxalin als Natronsalz in Lösung geht und die Flüssigkeit von stets ungelöst bleibenden Produkten abfiltriert. Aus dem alkalischen Filtrate wird mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure das Chinoxalin ausgefällt, das durch Umkrystallisieren aus mäfsig verdünntem Alkohol leicht im reinen Zustande erhalten wird.

Das m-Äthoxyldioxychinoxalin bildet, aus Alkohol erhalten, feine, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei einer über 280° liegenden Temperatur schmelzen. Aus Wasser krystallisiert, erhält man die Verbindung in nahezu farblosen, unscheinbaren Kryställchen. In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer löslich, nahezu unlöslich in Äther. Wird das Chinoxalin in überschüssiger heifser Natronlauge gelöst, so krystallisiert während des Erkaltens das Natronsalz in glänzenden Blättchen aus.

Die Analyse des bei 150° getrockneten Chinoxalins lieferte folgende Werte:

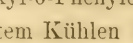
0,1681 g Substanz gaben 0,3537 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_3$:		Gefunden:
C	58,25	57,38
H	4,85	5,39

[1] O. Hinsberg, Annalen d. Chem. 237, 327.

Zur weiteren Charakterisierung des Diamins erlauben wir uns noch folgende Derivate desselben zu beschreiben.

m-Äthoxyldiacetyl-o-Phenylendiamin.



Wird das m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter gutem Kühlen tüchtig geschüttelt, so erfolgt leicht Bildung des Diacetats. Ein ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren desselben aus Wasser und Behandeln mit Tierkohle genügen, um es rein zu erhalten. Das Diacetylderivat bildet, aus Wasser erhalten, stark glänzende, farblose, häufig durch Farbstoff rötlich gefärbte Prismen, die bei 189° schmelzen.

Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich.

0,2453 g Substanz lieferten bei einem Drucke von 740 mm und bei 26,5° C. 26,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
N 11,86 Proz.	11,76

m-Äthoxyldibenzoyl-o-Phenylendiamin:

Dasselbe bildet sich leicht nach der bekannten Baumann-Schotten'schen Methode durch Schütteln der wässerigen Lösung des m-Äthoxyl-o-Phenylendiamins mit Benzoylchlorid und Natronlauge im Überschusse. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Behandeln mit Tierkohle wird das Dibenzoylderivat im reinen Zustande gewonnen. Man kann auch vorteilhaft die alkoholische Lösung desselben in viel Wasser gieſsen, wodurch es amorph, fein verteilt, gefällt wird. Das Dibenzoyl stellt, aus Alkohol erhalten, feine, weifse Nadeln dar, die bei 191° bis 192° schmelzen. Es ist in Wasser, auch kochendem, nahezu unlöslich; in kaltem Alkohol wie auch in Äther schwer, in siedendem Alkohol leichter löslich.

0,2208 g Substanz lieferten bei einem Druck von 740,5 mm und bei 28° C. 15,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2O_3$:	Gefunden:
N 7,77 Proz.	7,65

m-Äthoxyldibenzolsulfon-o-Phenylendiamin:

Der eine von uns[1] hat vor einiger Zeit gezeigt, dafs sich Aminbasen, ähnlich wie bei der eben erwähnten Benzoylierungsmethode, durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge leicht und nahezu quantitativ „benzolsulfonieren", d. h. in Benzolsulfamide überführen lassen.

Wir haben auch diese Reaktion auf das Orthodiamin angewendet und dabei das Dibenzolsulfonäthoxyphenylendiamin erhalten.

Zur weiteren Reinigung wird das erhaltene Reaktionsprodukt in verdünnter Natronlauge gelöst unter Bildung des Natronsalzes und wiederum aus der alkalischen Lösung durch konzentrierte Salzsäure das Sulfamid ausgefällt, welches zuletzt aus Alkohol umkrystallisiert werden kann.

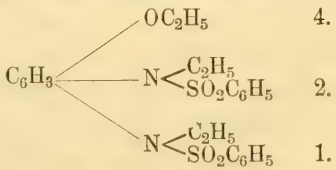
Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1932 g Substanz gaben 0,3905 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2S_2O_5$:	Gefunden:
C	55,60	55,20
H	4,63	4,60

Das Dibenzolsulfonamid bildet feine, weifse Krystallnadeln, die bei 159° bis 160° schmelzen. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Äther ziemlich löslich.

m-Äthoxyldibenzolsulfon-diäthyl-o-Phenylendiamin:



In den Benzolsulfamiden haben die H-Atome der NH-Gruppen saure Eigenschaften, indem sie durch Metalle und Alkyle substituiert werden können. — Das Diäthylderivat der eben beschriebenen Verbindung wird leicht erhalten durch 8- bis 10stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung des m-Äthoxyldibenzolsulfon-o-Phenylendiamins mit einem Überschusse von Äthyljodid und Ätznatron am Rückflufs-

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 2962 u. Annalen d. Chem. 265, 178.

kühler. Das Reaktionsprodukt wird zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Es wird hierbei das m-Äthoxyldibenzolsulfondiäthyl-o-Phenylendiamin in feinen Krystallnadeln erhalten, die bei 121° C. schmelzen.

Wir beabsichtigen noch, auf das Natriumsalz des Dibenzolsulfamids Äthylen — und besonders auch Trimethylenbromid einwirken zu lassen. Die hierbei resultierenden Verbindungen dürften einiges Interesse schon beanspruchen, zumal mit dem Trimethylenbromid eine Verbindung mit einem siebengliederigen Ringe zu erwarten ist. Weitere aus dem m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin erhältliche Azine werden an anderer Stelle Erwähnung finden.

Zum Schlusse erlauben wir uns, den Herren F. Schlerath, Apotheker, und W. Storck, cand. pharm., für die Herstellung gröfserer Mengen Nitrophenacetin und Diamin unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Brg., August 1891.

Chemisches Universitätslaboratorium.
(Professor E. Baumann.)

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

35. Über das Cholin.

Von Ernst Schmidt.

Das Cholin oder Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxyd ist in der neueren Zeit wiederholt aus Materialien tierischen Ursprungs und noch weit häufiger aus Samen und Wurzeln von Pflanzen der verschiedensten Art isoliert worden. Es ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs ein Teil dieses Cholins nicht präexistierend in den betreffenden Rohmaterialien enthalten ist, vielmehr dafs dasselbe häufig nur als das Spaltungsprodukt der im pflanzlichen und tierischen Organismus weit verbreiteten, leicht zersetzlichen Lecithine oder Protagone auftritt.

In Erwägung dieser weiten Verbreitung des Cholins, bezüglich der das Cholin liefernden Lecithine mufsten die Untersuchungen von Chr. Gram,[1] nach denen das relativ ungiftige Cholin durch eine Reihe von Agentien leicht mehr oder minder vollständig in das stark giftig wirkende Neurin übergeht, ein besonderes Interesse in Anspruch nehmen. Lag hiernach doch die Vermutung nahe, dafs unter gewissen, sich der direkten Wahrnehmung entziehenden Umständen auch in den cholinhaltigen Materialien pflanzlichen und tierischen Ursprungs ein Übergang von Cholin in Neurin stattfinden könne. Ja es schien in dieser Beobachtung sogar eine Erklärung, wenigstens für einen Teil der eigentümlichen Erscheinungen, zu liegen, dafs gewisse pflanzliche und tierische Materialien plötzlich, scheinbar ohne jede äufsere Veranlassung, beim Genufs eine toxische Wirkung ausüben können, die denselben unter normalen Verhältnissen durchaus fremd ist.

Das Vorkommen von Neurin in faulenden Substanzen ist bereits von Brieger mehrfach konstatiert worden, und zwar als ein Produkt, welches unter dem Einflusse niederer Organismen bei der Fäulnis gebildet wird. Gram hebt daher hervor, dafs die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs hier die Entstehung des Neurins, wenigstens zum Teil, auf einem einfachen chemischen Prozesse beruht, der wohl in folgender Gleichung zum Ausdruck kommen dürfte:

$$\underset{\text{Cholin}}{\begin{matrix}N(CH_3)_3 \cdot C_2H_4 \cdot OH \\ | \\ OH\end{matrix}} = H_2O + \underset{\text{Neurin}}{\begin{matrix}N(CH_3)_3 \cdot C_2H_3 \\ | \\ OH\end{matrix}}$$

Bei dem mannigfachen Interesse, welches der Übergang des Cholins in Neurin bietet, habe ich mich in den letzten Jahren mit diesem Gegenstande beschäftigt und hierbei namentlich die Frage experimentell zu entscheiden gesucht, ob die Umwandlung des Cholins in Neurin in der That durch Mikroorganismen herbeigeführt werden kann.

Darstellung des Cholins.

Das zu diesen Versuchen verwendete Cholin war zum Teil nach Diakonow[2] aus Eigelb, zum Teil synthetisch nach Wurtz[3] aus Trimethylamin und Äthylenchlorhydrin dargestellt worden. Beide Präparate wurden zunächst in das Platindoppelsalz übergeführt und letzteres so

[1] Archiv f. exper. Patholog. u. Pharmakol. XX, 116.
[2] Kopp-Will'scher Jahresber. 1867, 776.
[3] Annalen d. Chem., Suppl. 6, 116, 197.

oft umkrystallisiert, bis es in den charakteristischen, wohl ausgebildeten, monoklinen Tafeln resultierte. Zu den Versuchen selbst gelangte das Cholinplatinchlorid nur in gut ausgebildeten Einzelkrystallen, die schon durch die Form ihre Reinheit dokumentierten, zur Anwendung. Dieses, durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Doppelsalz resultierte wiederholt in prächtig ausgebildeten Krystallen von Thalergröfse und Centimeterdicke. Zur weiteren Bestätigung der Reinheit wurde je der Schmelzpunkt und der Platingehalt (31,60 Proz. Pt) der angewendeten Präparate bestimmt.

Der Schmelzpunkt des Cholinplatinchlorids wurde von J. Bode (Inauguraldissertation, Marburg 1889) wiederholt zu 233 bis 234° C. bestimmt, wogegen E. Jahns denselben zu 225° C. ermittelte (Berichte d. d. chem. Ges. 1890, 2974). Bei den vielen Schmelzpunktbestimmungen, die ich in den letzten Jahren von Cholinplatinchlorid, welches zuvor über Schwefelsäure oder im Wassertrockenschranke im fein zerriebenen Zustande sorgfältig getrocknet war, ausführte, habe ich den von E. Jahns angegebenen Schmelzpunkt nicht beobachten können. Ich fand, dafs das Cholinplatinchlorid im engen Kapillarröhrchen bei 232 bis 233° C., meist sogar erst bei 240 bis 241° C. unter starkem Aufschäumen schmolz. Die Temperatur, bei welcher dieses Aufschäumen stattfindet (letztere wurde als Schmelztemperatur notiert), scheint von den Versuchsbedingungen abzuhängen: der Weite des Kapillarrohres, der angewendeten Menge des getrockneten Platindoppelsalzes, dem rascheren oder langsameren Erhitzen etc. Als Thermometer diente hierbei ein von der technischen Reichsanstalt kontrolliertes Instrument.

Bei den späteren Versuchen habe ich zum Teil auch Cholin verwendet, welches auf Grund der Beobachtungen von J. Bode (Inauguraldissertation, Marburg 1889) auf folgende Weise dargestellt worden war.

Das nach Angabe von A. W. Hofmann[1] durch Erwärmen von Äthylenbromid mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Trimethylamin:

$$N(CH_3)_3 + CH_2Br - CH_2Br = (CH_3)_3 . \underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{N}} . CH_2 - CH_2Br$$

leicht darstellbare Trimethylaminäthylenbromid wurde in Wasser gelöst, diese Lösung mit so viel Silbernitrat versetzt, dafs auf 1 Molekül des angewendeten Bromids etwas mehr als 2 Moleküle $AgNO_3$ zur Reaktion gelangten, das ausgeschiedene Bromsilber abfiltriert, ausgewaschen und

[1] Chem. Centralbl. 1858, 913.

hierauf das Filtrat in einer Konzentration von etwa 1:20 in einer gut verschlossenen Flasche 8 Tage lang in das allgemeine Dampfbad eingesenkt.

Unter diesen Bedingungen wird zunächst das an das Stickstoffatom gebundene Bromatom unter Bildung von β-Monobromäthyl-Trimethylaminnitrat als Bromsilber eliminiert und hierauf dann allmählich das in der Seitenkette befindliche Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht:

$$\text{I. } (CH_3)_3 . \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}} . CH_2 - CH_2Br + AgNO_3 = (CH_3)_3 . \underset{\displaystyle NO_3}{\underset{|}{N}} . CH_2 - CH_2Br + AgBr.$$

$$\text{II. } (CH_3)_3 . \underset{\displaystyle NO_3}{\underset{|}{N}} . CH_2 - CH_2Br + AgNO_3 + H_2O = (CH_3)_3 . \underset{\displaystyle NO_3}{\underset{|}{N}} . CH_2 - CH_2 . OH + AgBr + HNO_3.$$

Das auf diese Weise gebildete Cholinnitrat wurde sodann durch Filtrieren von dem ausgeschiedenen Bromsilber, sowie durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure von dem im Überschufs angewendeten Silbernitrat befreit und schliefslich in das Platindoppelsalz verwandelt. Hierbei schied sich meist zunächst noch eine geringe Menge des sehr schwer löslichen β-Bromäthyl-Trimethylammoniumplatinchlorids ab, aus dessen Filtrat dann jedoch bei weiterer Verdunstung reines Cholinplatinchlorid in den charakteristischen, wohl ausgebildeten Krystallen resultierte. Aus den letzten Mutterlaugen wurde gewöhnlich das Cholinplatinchlorid durch absoluten Alkohol gefällt und der hierdurch erzielte Niederschlag dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert.

Ich habe auf obige, verhältnismäfsig einfache und billige Weise in der letzten Zeit gröfsere Mengen von Cholin darstellen lassen, um die Salze und sonstigen Abkömmlinge dieser Verbindung eingehender zu studieren. Ich behalte mir vor, hierüber später zu berichten.

Das als Vergleichsobjekt dienende Neurin wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann[1] aus Trimethylaminäthylenbromid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd dargestellt:

$$(CH_3)_3 . \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}} . CH_2 - CH_2Br + Ag_2O = 2AgBr + (CH_3)_3 . \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}} . CH = CH_2$$

Auch diese Verbindung gelangte in Gestalt ihres charakteristischen Platinsalzes zur Verwendung.

Gram giebt an (l. c.), dafs die Platinverbindung der Vinylbase (des

[1] Chem. Centralbl. 1858, 913.

Neurins) ganz so krystallisiere wie die der Äthylbase (des Cholins), nur sei die Farbe der Krystalle stärker rot. Diese Angabe beruht, soweit dieselbe die Krystallform jener Doppelsalze betrifft, auf einem Irrthum. Cholin- und Neurinplatinchlorid sind im reinen Zustande in ihrer Form so verschieden von einander, dafs eine Verwechselung beider völlig ausgeschlossen ist.

Während das Cholinplatinchlorid grofse, leicht lösliche, rote, tafelförmige Krystalle des monoklinen Systems bildet, die sich häufig treppenförmig übereinander lagern, scheidet sich das Neurinplatinchlorid in kleinen, schwerlöslichen, orangeroten, regulären Oktaëdern, und zwar stets in Einzelkrystallen, ab. Cholinplatinchlorid schmilzt, wie schon erwähnt, bei 232 bis 233°, bezüglich bei 240 bis 241° C., Neurinplatinchlorid dagegen bei 211 bis 213° C.

Anfänglich schied sich das Cholinplatinchlorid, welches ich in Mengen von etwa 150 g in Händen hatte, namentlich beim Erkalten gesättigter, wässeriger Lösungen, meist in grofsen, mehr prismatisch oder nadelförmig ausgebildeten Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren, besonders durch freiwilliges Verdunstenlassen der kalt gesättigten, wässerigen Lösungen konnten jedoch diese Krystalle leicht in obige Form übergeführt werden. Beide Formen erwiesen sich als frei von Krystallwasser; über Schwefelsäure getrocknet enthielten sie 31,6 Proz. Pt.

Eine glatte Überführung von Cholin in Neurin konnte bisher nur in der Weise realisiert werden, dafs Cholin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 160 bis 170° erhitzt wurde, und die hierbei resultierenden Verbindungen:

$$(CH_3)_3 . \underset{\underset{J}{|}}{N} . CH_2 - CH_2J \qquad \text{und} \qquad (CH_3)_3 . \underset{\underset{Br}{|}}{N} . CH_2 - CH_2Br$$

hierauf mit feuchtem Silberoxyd behandelt wurden. Eine Überführung von Neurin in Cholin gelang bisher nur in der Weise, dafs Neurin durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure, bezüglich mit starker Bromwasserstoffsäure, in die Verbindungen:

$$(CH_3)_3 . \underset{\underset{J}{|}}{N} . CH_2 - CH_2J \qquad \text{und} \qquad (CH_3)_3 . \underset{\underset{Br}{|}}{N} . CH_2 - CH_2Br$$

übergeführt wurde und diese dann durch Erhitzen mit Silbernitrat in wässeriger Lösung in Cholin (vgl. oben) verwandelt wurden (siehe die Arbeit von J. Bode l. c.).

Verhalten des Cholinplatinchlorids gegen Salzsäure.

Nach Angabe von Gram (l. c.) gelingt es leicht und vollständig, die Platinverbindung des Cholins in die des Neurins durch 5- bis 6 stündiges Erhitzen der salzsäurehaltigen wässerigen Lösung im Wasserbade überzuführen. Die Platinverbindung, die früher 31,58 Proz. Pt enthielt, gab nach obiger Behandlung und darauf folgender dreimaliger Umkrystallisation als Mittelwert 34,3 Proz. Pt, während die Berechnung 33,56 Proz. Pt verlangt. Gram fand 34,5; 33,87; 34,19; 34,48; 34,46 Proz. Pt.

Schon auf der Naturforscherversammlung in Berlin (1886) machte ich die Mitteilung, dafs diese Angabe von Gram auf einem Irrtum beruhen müsse, da es mir nicht gelungen sei, Cholinplatinchlorid durch Salzsäure in Neurinplatinchlorid zu verwandeln. Ich hielt mich hierzu umsomehr berechtigt, als ich durch die Freundlichkeit meines Kollegen Hans Meyer in der Lage war, das in der Sammlung des hiesigen pharmakologischen Instituts befindliche Originalpräparat Gram's einer Prüfung zu unterwerfen. Letzteres bildete leicht lösliche, tafelförmige, zu treppenförmigen Aggregaten vereinigte, gut ausgebildete Krystalle, die in dem Äufseren, in dem Schmelzpunkte (234°) und in der Zusammensetzung vollständig mit Cholinplatinchlorid übereinstimmten.

Es wurde gefunden:

	1.	2.
Pt.	31,50	31,56

Berechnet für:

Cholinplatinchlorid	Neurinplatinchlorid
Pt 31,60	33,56.

Die Gram'schen Versuche sind später von Herrn J. Weifs auf meine Veranlassung wiederholt worden; der Erfolg war jedoch der gleiche, indem auch hierbei eine Umwandlung von Cholinplatinchlorid in Neurinplatinchlorid durch Salzsäure nicht bewirkt werden konnte.[1]

5 g Cholinplatinchlorid wurden zu diesem Zwecke in der 20fachen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung 6 Stunden lang,

[1] Nachdem diese Versuche längst beendet und, soweit es die meinigen betrifft, auch bereits mitgeteilt waren (l. c.), erhielt ich durch ein Referat der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (1887, Referate S. 797) Kenntnis von den den gleichen Gegenstand betreffenden Untersuchungen Brieger's, welche zu den nämlichen Resultaten führten. Ich habe

unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, im Wasserbade erhitzt. Nach dem Eindampfen und freiwilligen Verdunsten über Ätzkalk resultierten aus dieser Lösung nur die charakteristischen, tafelförmigen Krystalle des Cholinplatinchlorids.

0,2377 g dieser Krystalle enthielten 0,0751 g Pt = 31,59 Proz.

Bei einem zweiten Versuche wurden einige Gramm Cholinplatinchlorid direkt mit 25proz. Salzsäure 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung hierauf eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die hierdurch erzielte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auch hierbei resultierten nur die charakteristischen Krystalle des Cholinplatinchlorids, eine Abscheidung von Neurinplatinchlorid konnte nicht beobachtet werden.

0,1886 g dieser Krystalle enthielten 0,0598 g Pt = 31,70 Proz.

Nach diesen Beobachtungen kann wohl, entgegen den Angaben von Gram, angenommen werden, dafs Cholinplatinchlorid unter obigen Bedingungen weder leicht noch vollständig durch Salzsäure in Neurinplatinchlorid verwandelt werden kann.

Verhalten des milchsauren Cholins beim Erhitzen.

Nach Angaben von Gram (l. c.) erleidet das milchsaure Cholin durch 24stündiges Erhitzen seiner wässerigen Lösung im Dampfbade insofern eine starke Umwandlung, als das Reaktionsprodukt ganz die Eigenschaften der Vinylbase (des Neurins) zeigt. Nach dem negativen Ergebnisse der vorstehenden Versuche habe ich geglaubt, auch diese Angaben Gram's einer Prüfung unterziehen zu sollen. Und in der That hat es sich auch hierbei gezeigt, dafs das Verhalten des milchsauren Cholins ein wesentlich anderes ist, als es nach den Mitteilungen von Gram zu erwarten stand. Bei diesen mehrfach wiederholten Versuchen konnte nur eine Umlagerung des Cholinlaktats zu einer esterartigen Verbindung, dem Laktocholin, dagegen keine Bildung von Neurin, wenigstens nicht auf chemischem Wege, konstatiert werden.

---

jedoch später Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dafs die jenem Referate zu Grunde liegende Originalarbeit Brieger's ebenfalls bereits im Jahre 1886, und zwar in der mir damals nicht zugänglichen Zeitschrift für klinische Medizin, Bd. X, Heft 3, also ein Jahr vor dem Erscheinen jenes Referats, zur Publikation gelangt ist.

Die bezüglichen Versuche gelangten in der Weise zur Ausführung, dafs reines, durch vorsichtige Zersetzung des Cholinchlorids durch feuchtes Silberoxyd dargestelltes Cholin mit Milchsäure genau neutralisiert und diese Cholinlaktatlösung in einer Verdünnung von etwa 1:25 anfänglich 24 Stunden, später etwa 72 Stunden lang in einem langhalsigen, mit Trichter verschlossenen Kolben im Dampfbade erhitzt wurde. Nach Beendigung des Versuchs zeigte die Lösung unter diesen Bedingungen noch neutrale Reaktion. Fand dagegen während des Erhitzens durch Verdunstung eine wesentliche Konzentration der Lösung statt, oder wurde das neutral reagierende Reaktionsprodukt im Wasserbade eingedampft, so nahm dasselbe stark saure Reaktion an. In beiden Fällen enthielt dann die Lösung im wesentlichen nur Cholin, es resultierte daher daraus, nach Zusatz von Platinchlorid und freiwilligem Verdunsten, Cholinplatinchlorid in reichlicher Menge, wogegen das Platindoppelsalz des Laktocholins entweder gar nicht oder doch nur in verschwindend kleiner Menge auftrat. Eine Ausscheidung des oktaëdrischen, in Wasser schwer löslichen Neurinplatinchlorids konnte jedoch auch bei Anwendung der im nachstehenden erörterten Vorsichtsmafsregel (s. S. 480) hierbei nicht beobachtet werden.

Die Identität des hierbei gewonnenen Platindoppelsalzes mit Cholinplatinchlorid ergab sich durch die charakteristische Form der erzielten Krystalle, den Schmelzpunkt und den Platingehalt desselben.

0,250 g dieser Krystalle enthielten 0,0786 g Pt = 31,44 Proz.,
berechnet für Cholinplatinchlorid 31,60 Proz. Pt.

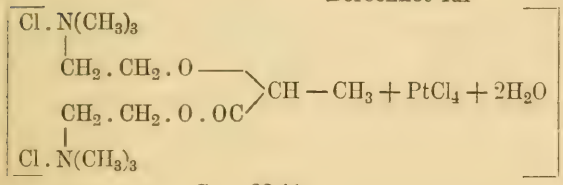
Versetzt man dagegen die neutral reagierende Lösung des Cholinlaktats, nachdem dieselbe 6 Tage lang im Dampfbade ist, direkt mit möglichst säurefreiem Platinchlorid und bringt dann die Mischung durch Eindampfen bei mäfsiger Wärme zur Krystallisation, so resultieren wohl ausgebildete, orangerot gefärbte Krystalle, die sich schon in der Form von denen des Cholinplatinchlorids unterscheiden. Während letzteres gewöhnlich in sechsseitigen, häufig treppenförmig angeordneten Tafeln krystallisiert, bildet jenes Doppelsalz centimeterlange, säulenförmige Krystalle von mehreren Millimetern Breite und Dicke, deren beide Enden meist abgeschrägt oder dachförmig ausgebildet sind. Die fraglichen Krystalle lösen sich leicht in Wasser, dagegen kaum in Alkohol auf; sie schmelzen unter Zersetzung bei 220° C. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung, welche Herr Dr. G. Zöllfel ausführte, ergaben folgende Daten:

1. 0,197 g Substanz ergaben 0,1566 g CO_2 und 0,089 g H_2O
2. 0,283 g „ „ 0,0782 g Pt
3. 0,3035 g „ „ 0,0841 g Pt
4. 0,250 g „ „ nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 0,03058 g AgCl
5. 0,3034 g „ „ 0,2422 g CO_2, 0,1374 g H_2O u. 0,0841 g Pt
6. 0,2222 g „ „ 0,1816 g CO_2, 0,1024 g H_2O u. 0,0616 g Pt
7. 0,3625 g „ „ 0,2898 g CO_2, 0,1639 g H_2O u. 0,1003 g Pt
8. 0,3996 g „ „ 0,1106 g Pt
9. 0,287 g „ „ 0,01148 g N.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C	21,67	—	—	—	22,37	22,29	21,80	—	—
H	5,02	—	—	—	5,01	5,12	5,02	—	—
Pt	—	27,60	27,70	—	27,71	27,72	27,66	27,66	—
Cl	—	—	—	30,14	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	4,00

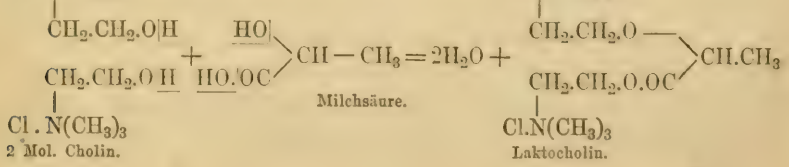
Berechnet für



$[C_5H_{14}NOCl]_2PtCl_4$
Cholinplatinchlorid.

C	22,11	19,82
H	4,82	4,55
Pt	27,57	31,60
Cl	30,18	34,60
N	3,96	4,55

Die vorstehenden analytischen Daten, welche von Präparaten von vier verschiedenen Darstellungen gewonnen wurden, führen, unter Berücksichtigung der bezüglichen Versuchsbedingungen, unter welchen diese Verbindung entstanden ist, zur obigen Formel. Es liegt in dem analysierten Produkte somit das Platindoppelsalz einer Verbindung vor, welche aus 2 Molekülen Cholin und 1 Molekül Milchsäure unter Austritt von 2 Molekülen H_2O entstanden ist, die daher als Laktocholin bezeichnet werden kann.



Die 2 Moleküle Krystallwasser, welche das Platindoppelsalz des Laktocholins enthält, sind sehr fest gebunden, so dafs dieselben durch Trocknen bei 100° nur unvollkommen entfernt werden können.

0,315 g dieses Doppelsalzes verloren nach mehrtägigem Trocknen bei 100° nur 0,0112 g an Gewicht, entsprechend 3,5 Proz.; für 2 Moleküle H_2O berechnen sich 5,1 Proz.

Zur Bestätigung der Formel des Laktocholins habe ich versucht, das Platindoppelsalz desselben in ein entsprechendes Goldsalz zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Goldchloridlösung versetzt. Es resultierte hierbei ein Doppelsalz, welches nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser schön goldgelbe Nadeln bildete, die in dem Äufseren eine grofse Ähnlichkeit mit Cholingoldchlorid zeigten. Der Schmelzpunkt wurde zu 245 bis 246° C. ermittelt; Cholingoldchlorid schmilzt nach C. Siebert bei 244 bis 245° (Inauguraldissertation Erlangen 1889), nach E. Jahns ebenfalls bei 244 bis 245° (Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 2974). Bei der Analyse dieses Doppelsalzes stellte sich in der That heraus, dafs in demselben nicht das gesuchte Laktocholingoldchlorid, sondern nur Cholingoldchlorid vorlag.

0,2408 g lieferten 0,1071 g Au.

	Gefunden:	Berechnet für Cholingoldchlorid:	Berechnet für Laktocholingoldchlorid:
Au	44,47	44,41	41,85

Das Laktocholin hatte somit unter obigen Versuchsbedingungen eine Zersetzung, unter Rückbildung von Cholin, erlitten.

Nach diesem negativen Resultate versuchte ich zunächst die Überführung des Laktocholinplatinchlorids in das entsprechende Golddoppelsalz dadurch zu erzielen, dafs ich die wässerige Lösung des ersteren mit Chlorkalium bei mäfsiger Wärme eintrocknete, den Rückstand mit Alkohol extrahierte, die hierdurch erzielte alkoholische Lösung verdunstete und die schliefslich restierende Masse in ein Golddoppelsalz überführte. Der Erfolg war jedoch auch hier ein negativer; auch bei dieser Umsetzung resultierte nur Cholingoldchlorid in gelben, nadelförmigen Krystallen, die zwar einen etwas höheren Schmelzpunkt (252 bis 253° C.) als das gewöhnliche Cholingoldchlorid zeigten, jedoch in der Zusammensetzung damit übereinstimmten.

Die Analyse dieses Golddoppelsalzes ergab folgende Daten:

1. 0,2722 g Substanz lieferten 0,1209 g Au;
1. 0,2964 g „ „ 0,1488 g CO_2, 0,0938 g H_2O und 0,1311 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$(C_5H_{14}NOCl)AuCl_3$:	Laktocholingoldchlorid:
C	—	13,69	13,56	16,61
H	—	3,51	3,17	3,19
Au	44,42	44,23	44,41	41,85

Das Resultat blieb auch das gleiche, als die wässerige Lösung des milchsauren Cholins nach 6tägigem Erhitzen direkt mit Goldchlorid versetzt und durch Eindampfen bei mäfsiger Wärme zur Krystallisation gebracht wurde. Das unter letzteren Versuchsbedingungen gewonnene Golddoppelsalz zeigte zwar ebenfalls einen etwas höheren Schmelzpunkt (252° C.) als das Cholingoldchlorid (245°), jedoch war weder in dem Äufseren, noch in den Löslichkeitsverhältnissen, noch in der Zusammensetzung eine Verschiedenheit von Cholingoldchlorid anderer Provenienz zu konstatieren. Die Analyse ergab folgendes:

0,309 g Substanz lieferten 0,1367 g Au, entsprechend 44,40 Proz.; berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)AuCl_3$: 44,41 Proz.

Da die Möglichkeit vorlag, dafs das Laktocholin durch das Eindampfen mit überschüssiger Goldchloridlösung eine Zersetzung, unter Rückbildung von Cholin, erlitt, wurde die durch 6tägiges Erhitzen in obiger Weise erhaltene Laktocholinlösung mit Goldchlorid in der Kälte versetzt, der hierdurch ausgeschiedene fein-krystallinische Niederschlag mit der Wasserluftpumpe abgesogen, hierauf zwischen Fliefspapier geprefst und endlich über Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise erzielte Doppelsalz erwies sich jedoch bei näherer Prüfung ebenfalls nur als Cholingoldchlorid. Die Analyse desselben ergab folgendes:

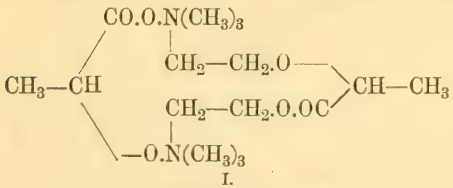
0,2937 g Substanz lieferten 0,1304 g Au, entsprechend 44,40 Proz.; berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)AuCl_3$: 44,41 Proz.

Auch als die Lösung des Laktocholins so weit mit Wasser verdünnt wurde, dafs Goldchlorid darin direkt keinen Niederschlag hervorrief und dieselbe darauf über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, resultierte nicht das erwartete Golddoppelsalz des Laktocholins, sondern ebenfalls nur das des Cholins. Das hierdurch in breiten, glänzenden, goldgelben Nadeln gewonnene Doppelsalz schmolz bei 245° C.; bei der Analyse desselben ergab sich folgendes:

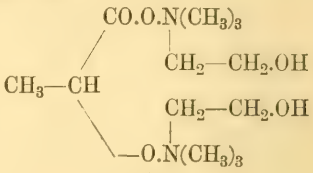
0,3418 g Substanz lieferten 0,1522 g Au, entsprechend 44,50 Proz.; berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)AuCl_3$: 44,41 Proz.

Die Bildung von Cholingoldchlorid, welche unter den obigen, verschiedenartig gestalteten Versuchsbedingungen lediglich stattfindet, mufs überraschen, namentlich wenn man erwägt, dafs sich das Platinchlorid ohne weiteres mit dem Laktocholin zu einem gut charakterisierten Doppelsalze verbindet, ohne dafs sich dabei eine Spaltung dieser Verbindung in ihre Komponenten vollzieht, wie dies offenbar unter dem Einflusse des Goldchlorids der Fall ist.

Der Umstand, dafs bei dem 6tägigen Erhitzen der wässerigen Lösung des milchsauren Cholins eine Veränderung der neutralen Reaktion nicht eintritt, wenn eine Verdunstung derselben vermieden wird, anderenfalls sich jedoch eine stark saure Reaktion bemerkbar macht, dürfte, da es nicht wahrscheinlich ist, dafs das normale Cholinlaktat saure Reaktion zeigt, dadurch zu erklären sein, dafs in dem ersteren Falle die esterartige Verbindung I, in dem letzteren, infolge der spaltenden Einwirkung des Wassers, die salzartige Verbindung II, im Verein mit freier Milchsäure, in der Flüssigkeit enthalten ist.



I.
Laktocholinlaktat.

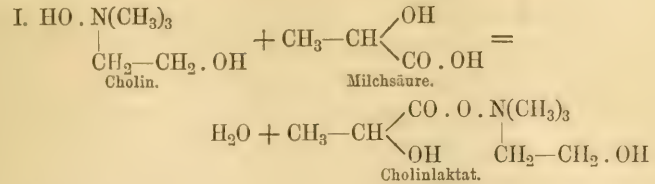


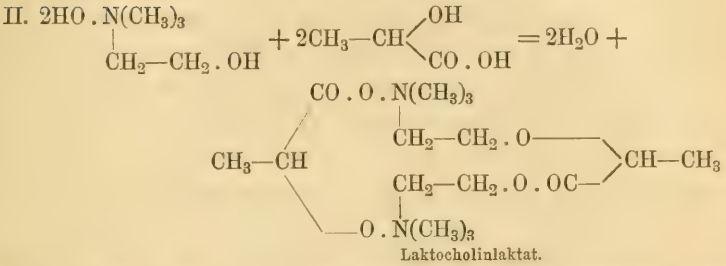
II.
Cholinlaktat.

Wird daher die eingedampfte und infolgedessen sauer reagierende wässerige Lösung des Cholinlaktats mit Platinchlorid versetzt, so resultiert daraus unter Milchsäureabspaltung Cholinplatinchlorid, da in dieser Lösung im wesentlichen nur noch die Verbindung II enthalten ist, während die nicht eingedampfte, neutral reagierende Lösung des Laktocholinlaktats, welche nur die Verbindung I enthält, unter den gleichen Bedingungen Milchsäure und das beständige Platinsalz des Laktocholins liefert.

Da das im vorstehenden beschriebene Platinsalz des Laktocholins auch gebildet wird, wenn die mit Milchsäure neutralisierte Lösung des Cholins direkt mit Platinchloridlösung bei mäfsiger Wärme eingedampft wird, so gewinnt es den Anschein, als ob bei der Neutralisation des Cholins mit Milchsäure nicht im Sinne der Gleichung I ein normales Cholin-

laktat, sondern im Sinne der Gleichung II unmittelbar ein Laktocholin-laktat entsteht.





Ich beabsichtige, die vorstehenden Versuche über das Verhalten des Cholins zur Milchsäure, bei denen ich durch Herrn Dr. G. Zöllfel in erfolgreicher Weise unterstützt worden bin, auch auf andere Oxysäuren auszudehnen.

Über das Verhalten des freien Cholins.

Bei der Untersuchung einer zum arzneilichen Gebrauche bestimmten Lösung, welche nach Angabe der betreffenden Fabrik 25 Proz. Cholin enthalten sollte, stellte sich zu meiner Überraschung heraus, dafs dieselbe grofse Mengen von Neurin enthielt. Wenn die fragliche Lösung, wie behauptet wurde, anfänglich nur Cholin enthielt, so konnte das mit Hilfe seines Platindoppelsalzes daraus isolierte Neurin aus ersterem nur durch Abspaltung von Wasser bei der Aufbewahrung gebildet sein.

Der Umstand, dafs wässerige Cholinlösung zeitweilig gegen Diphtheritis arzneilich angewendet wurde und gelegentlich vielleicht auch hier und da noch angewendet wird, liefs die Möglichkeit eines Überganges des ungiftigen Cholins in das stark giftige Neurin bei der Aufbewahrung in wässeriger Lösung von solcher Tragweite erscheinen, dafs es angezeigt erschien, das Cholin nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterwerfen.

Zur Gewinnung des freien Cholins wurden 20 g reinsten Cholinplatinchlorids in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die

von Schwefelplatin und Schwefelwasserstoff befreite Lösung des Hydrochlorids mit feuchtem Silberoxyd im geringen Überschusse versetzt, die so erzielte Lösung durch Verdunstenlassen im Vakuum konzentriert und dann im Dunkeln in einem gut verschlossenen Gefäfse aufbewahrt. Nach Verlauf von 4 Monaten hatte sich aus dieser Lösung eine geringe Menge des noch in Lösung gebliebenen Silberoxyds ausgeschieden, ferner zeigte dieselbe einen schwachen Geruch nach Trimethylamin. Zum Nachweis von etwa gebildetem Neurin führte ich die Gesamtmenge der Lösung wieder in das Platindoppelsalz über, fällte letzteres durch Zusatz von viel Alkohol aus und überliefs schliefslich die wässerige Lösung des Niederschlages der freiwilligen Verdunstung. Es schieden sich jedoch hierbei nur die charakteristischen grofsen Krystalle des Cholinplatinchlorids aus, und zwar zum Teil in wohlausgebildeten Einzelindividuen, zum Teil in treppenförmig angeordneten Aggregaten. Auch aus den letzten Mutterlaugen resultierte nur Cholinplatinchlorid; eine Abscheidung der schwer löslichen oktaëdrischen Krystalle des Neurinplatinchlorids konnte nicht beobachtet werden.

Da ich bei anderen Versuchen die Beobachtung gemacht hatte, dafs sich das Neurinplatinchlorid aus der Lösung eines Gemisches von viel Cholin- und wenig Neurinplatinchlorid nicht bei Beginn der Krystallisation, wie man unter Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit des Neurinplatinchlorids und der Leichtlöslichkeit des Cholinplatinchlorids in Wasser vermuten sollte, sondern erst aus den von Cholinplatinchlorid möglichst befreiten Mutterlaugen ausscheidet, so wurden die allmählich gebildeten Cholinplatinchloridkrystalle ausgelesen, um hierdurch die restierende Lösung successive an Neurinplatinchlorid anzureichern. Jedoch auch unter Anwendung dieser mehrfach wiederholten Krystallisationsmethode resultierte selbst aus den letzten Mutterlaugen nur Cholinplatinchlorid. Auch die letzten Krystallisationen waren durchaus einheitlicher Natur; bei der Behandlung mit wenig kaltem Wasser lösten sich dieselben leicht und vollständig auf, ohne dafs dabei eine Abscheidung des schwer löslichen Neurinplatinchlorids stattfand.

Wenn somit aus wässeriger Cholinlösung bei viermonatlicher Aufbewahrung wirklich Neurin gebildet worden war, so konnte die Menge desselben nur eine so geringe sein, dafs sie sich des chemischen Nachweises entzog.

Um zu konstatieren, ob etwa das Cholin bei der vollständigen Verdunstung seiner wässerigen Lösung und der darauf folgenden Auf-

bewahrung des Rückstandes eine wesentliche Veränderung erleidet, dampfte ich die aus 20 g reinsten Cholinplatinchlorids nach obigen Angaben gewonnene Cholinlösung zunächst im Wasserbade auf ein kleines Volum ein und stellte schliefslich die restierende Flüssigkeit von dünnsirupartiger Konsistenz über Ätzkalk bei Seite. Nach viermonatlicher Aufbewahrung hatte sich eine zähe, etwas bräunlich gefärbte Masse gebildet, in der einige krystallinische Ausscheidungen wahrzunehmen waren, die jedoch nicht isoliert werden konnten. Die Masse wurde daher in Wasser gelöst, die Lösung von den ausgeschiedenen wenigen braunen Flocken abfiltriert, hierauf mit Platinchlorid versetzt und in obiger Weise der Krystallisation überlassen. Eine Bildung von Neurin konnte jedoch auch hier nicht nachgewiesen werden.

Verhalten des Cholinhydrochlorids bei Gegenwart von Mikroorganismen.

Das wiederholt beobachtete gleichzeitige Auftreten von Cholin und Neurin bei der Fäulnis tierischer Substanzen legt die Vermutung nahe, dafs hierbei die letztere Base aus der ersteren durch Wasserabspaltung, unter dem Einflufs der Lebensthätigkeit gewisser Mikroorganismen, gebildet wird. Bei aller Wahrscheinlichkeit, welche diese, wohl zuerst von Brieger ausgesprochene Vermutung besitzt, fehlte doch bisher der experimentelle Nachweis, dafs das Cholin thatsächlich die Quelle des bei dem Fäulnisprozesse tierischer Substanzen auftretenden Neurins ist, bezüglich der Beweis, dafs Cholin unter der Einwirkung von Mikroorganismen wirklich in Neurin übergeht. Brieger selbst ist es nicht gelungen, durch direkten Angriff von Spaltpilzen auf Cholin, aufser Trimethylamin, eines der zahlreichen, von ihm aus faulenden Materialien isolierten Ptomaïne zu gewinnen.

Zur Entscheidung dieser theoretisch und praktisch nicht unwichtigen Frage habe ich, im Anschlufs an obige Beobachtungen, zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn J. Weifs, eine Reihe von Versuchen mit reinem Cholinhydrochlorid und Cholinlaktat angestellt, deren Lösungen mit Heuinfusum und Heubakterien unter verschiedenen Bedingungen in Berührung gebracht waren. Obschon diese Versuche bisher noch nicht zu einem vollständig befriedigenden Resultate gediehen sind, mag es doch gestattet sein, schon jetzt einen Teil der hierbei gemachten Beobachtungen mitzuteilen.

Versuch 1. Wässerige, aus 10 g reinsten Cholinplatinchlorids durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff dargestellte Cholinhydrochloridlösung wurde zu diesem Zwecke zunächst durch Eindampfen bei mäfsiger Wärme möglichst von freier Salzsäure befreit, hierauf mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und als Nährflüssigkeit mit etwas Heuinfusum, welches mit Heupulver vermischt war, versetzt. Dieses, mit Wasser zu etwa 6 l verdünnte Liquidum wurde alsdann, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, 14 Tage lang sich selbst bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. überlassen. Nach dieser Zeit exhalierte die Mischung einen starken Fäulnisgeruch, ein Zeichen, dafs eine lebhafte Entwickelung von Fäulnisbakterien stattgefunden hatte.

Zur Isolierung der eventuell gebildeten Zersetzungsprodukte des Cholins wurde obiges Liquidum koliert, mit etwas Bleiessig versetzt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und hierauf nach abermaligem Filtrieren zum dünnen Sirup eingedampft. Letzterer wurde alsdann wiederholt mit Alkohol extrahiert und die filtrierten Auszüge nach Angabe von Brieger mit konzentrierter alkoholischer Quecksilberchloridlösung im Überschufs versetzt. Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde nach 8tägigem Stehen gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, hierauf in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wurde, nach genügendem Eindampfen, mit Platinchlorid versetzt und schliefslich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schied sich zunächst eine kleine Menge von Cholinplatinchlorid in den charakteristischen, monoklinen Krystallen aus, gleichzeitig konnte jedoch auch die Ausscheidung kleiner oktaëdrischer Krystalle beobachtet werden, welche in dem Äufseren und in der Art der Abscheidung eine gewisse Ähnlichkeit mit Neurinplatinchlorid zeigten. Die letzteren Krystalle wurden durch Auslesen möglichst von den Cholinplatinchloridkrystallen getrennt und hierauf durch Umkrystallisieren aus wenig heifsem Wasser gereinigt. Auf diese Weise gelang es, eine geringe Menge oktaëdrischer, orangerot gefärbter Krystalle zu gewinnen, welche in dem Äufseren, in den Löslichkeitsverhältnissen und in dem Schmelzpunkte (210 bis 212° C.) mit Neurinplatinchlorid übereinstimmten. Da die Menge des gewonnenen Platindoppelsalzes nicht gestattete, mit Erfolg eine Analyse auszuführen, so ersuchte ich Herrn Professor Hans Meyer, die Identität desselben mit Neurinplatinchlorid durch einen physiologischen Versuch festzustellen. Herr Professor Meyer hatte die Güte, mir hierüber folgendes mitzu-

teilen, wofür ich nicht verfehle, ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Die Versuche mit dem mit Heu behandelten Cholin ergaben eine relativ starke muskarinartige Wirkung. Z. B.:

Wasserfrosch.

	Herzschläge in der Minute:	
10 h 35 m . . .	37	
10 h 40 m . . .	37	Injektion von ca. 0,02 Substanz.
10 h 47 m . . .	37	
10 h 50 m . . .	25	
11 h 05 m . . .	18	Grofse langsame Pulse mit stark verlängerter Diastole.
11 h 15 m . . .	18	
11 h 30 m . . .	16	
11 h 40 m . . .	30	
11 h 50 m . . .	34	Klopfversuch sehr wirksam.
11 h 54 m . . .	34	0,01 Muskarin injiziert.
11 h 56 m . . .	—	Dauernder Stillstand, der durch Atropin in einer Minute aufgehoben wird.

Versuch abgebrochen.

Es scheint also ein grofser Teil der Base, vielleicht alles, in die Vinylbase verwandelt zu sein.

Als Vergleich kann folgender Versuch mit der von mir dargestellen Trimethlvinylammoniumhydroxydbase dienen.

Grofser Wasserfrosch
(in Rückenlage aufgebunden, das Herz freigelegt):

	Herzschläge in der Minute:	
10 h 35 m . . .	31	
10 h 40 m . . .	32	Subkutane Injektion von ca. 0,03 Vinylbase (neutralisiertes Salz).
10 h 42 m . . .	20	
10 h 43 m . . .	16	Sehr ausgiebige Pulsationen mit stark verlängerter Diastole.
10 h 45 m . . .	18	
10 h 48 m . . .	32	Pulsationen werden schwächer, das Herz blutärmer.
11 h 06 m . . .	24	
11 h 30 m . . .	26	Frequente nicht ausgiebige Pulsationen.
11 h 35 m . . .	—	Muskarin unwirksam, ebenso reflektorische Erregung des Vagus durch den Klopfversuch. Starke kurareartige Lähmung der Extremitätenmuskeln.

Versuch abgebrochen.

Nach diesen Beobachtungen darf wohl angenommen werden, dafs die isolierten Krystalle wirklich aus Neurinplatinchlorid bestanden, dafs also in der That unter dem Einflusse des Fäulnisprozesses ein kleiner Teil des angewendeten Cholins in Neurin übergegangen war. Da von dem verwendeten Cholin jedoch nur ein ganz verschwindend kleiner Teil als solches wiedergewonnen werden konnte, so hatte somit die Hauptmenge desselben durch den Fäulnisprozefs eine vollständige Zersetzung erlitten.

Versuch 2. Um eine etwas gröfsere Menge von Neurin zu erhalten, habe ich obigen Versuch unter Anwendung von 20 g Cholinplatinchlorid wiederholt. Als Nährflüssigkeit wurde jedoch in diesem Falle verdünnte Nährgelatine verwendet. Das Resultat dieses Versuches war trotzdem kein besseres als bei dem ersten Versuche. Die Menge des unverändert gebliebenen Cholins war zwar eine etwas beträchtlichere als früher, jedoch unterschied sich die Menge des Neurinplatinchlorids, welches auch hier nach Möglichkeit durch die Form, die Löslichkeitsverhältnisse, den Schmelzpunkt und die physiologische Wirkung indentifiziert wurde, kaum von der, die bei Versuch 1 gewonnen wurde.

Versuch 3. Als Versuch 2 im Winter bei einer zwischen 10 bis 20° C. schwankenden Temperatur, unter Anwendung von 10 g Cholinplatinchlorid, wiederholt wurde, war es mir nicht möglich, den Nachweis von gebildetem Neurin zu führen, dagegen gelang es, noch grofse Mengen von unverändertem Cholin in Form seines Platindoppelsalzes zurückzugewinnen.

Versuch 4. Da nach dem Resultat von Versuch 3 anscheinend eine bestimmte Temperatur erforderlich ist, um unter obigen Versuchsbedingungen einen Teil des Cholins in Neurin überzuführen, so habe ich Versuch 1 in der Weise wiederholt, dafs ich die Mischung etwa 240 Stunden lang der Wärme des Brutofens (30 bis 33° C.) unter zeitweiligem Umrühren aussetzte. Unter diesen Bedingungen exhalierte das Versuchsmaterial schliefslich einen penetranten Fäulnisgeruch. Umsomehr war ich überrascht, bei der weiteren Untersuchung weder Cholin, noch Neurin in diesem Materiale zum Nachweis bringen zu können. Alkoholische Quecksilberchloridlösung rief in dem alkoholischen Auszuge der zuvor mit Bleiessig in der oben angegebenen Weise gereinigten Masse auch bei längerem Stehen keine Abscheidung hervor. Auch die Fällung, welche Platinchlorid in der wieder von Quecksilber befreiten alkoholischen Lösung verursachte, war nur eine sehr geringe.

Beim Umkrystallisieren des letzteren Niederschlages resultierte nur eine kleine Menge Ammoniumplatinchlorid; Trimethylamin konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Versuch 5. Um zu konstatieren, ob das an organische Säuren gebundene Cholin unter dem Einflusse des Fäulnisprozesses glatter in Neurin übergeht, habe ich milchsaures Cholin unter den Bedingungen des Versuches 1 in den Bereich der Untersuchung gezogen. Hierbei machte sich schon äufserlich, im Vergleich zu den Versuchen 1 bis 4, insofern eine Verschiedenheit bemerkbar, als die Mischung bereits am zweiten Tage einen starken Trimethylamingeruch entwickelte, ein Geruch, der auch nach Beendigung des Versuches (nach 14 Tagen) noch wahrzunehmen war. Bei der weiteren Untersuchung des Reaktionsproduktes stellte es sich heraus, dafs noch ein Teil des angewendeten Cholins als solches vorhanden, der bei weitem gröfste Teil desselben dagegen vollständig zersetzt war. Neurin konnte in Gestalt seines Platindoppelsalzes nicht isoliert werden.

Versuch 6. Obschon es nicht in meiner Absicht lag, zu ermitteln, welcher von den zahlreichen Mikroorganismen, die als solche oder in Gestalt ihrer Keime in dem Heupulver enthalten sind, bezüglich bei der Fäulnis unter den eingehaltenen Bedingungen zur Entwickelung gelangen, besonders imstande ist, das Cholin in Neurin zu verwandeln, so schien es mir doch von Interesse zu sein, den gewöhnlichen Heubacillus, *Bacillus subtilis*, nach dieser Richtung hin zu beobachten. Verdünnte, mit Cholinchlorid versetzte und hierauf sterilisierte Nährgelatine wurde zu diesem Behufe mit rein gezüchtetem *Bacillus subtilis* versetzt und das Gemisch alsdann 14 Tage lang, mit Watte verschlossen, sich selbst bei einer Temperatur von etwa 20° C. überlassen. Besonders auffällige Erscheinungen, wie z. B. Entwickelung von Trimethylamingeruch, waren hierbei nicht zu beobachten. Bei näherer Untersuchung des Reaktionsproduktes konnte fast die ganze Menge des angewendeten Cholins in Form seines Platindoppelsalzes wiedergewonnen werden. Neurin konnte ich in Gestalt seines Platindoppelsalzes nicht nachweisen.

Obschon es mir bei den vorstehenden Versuchen, bei welchen nach und nach über 100 g reinsten Cholinplatinchlorids zur Anwendung gelangten, nicht gelungen ist, Neurin in Form seines Platindoppelsalzes in solcher Menge zu isolieren, dafs ich Analysen mit Aussicht auf Erfolg davon hätte ausführen können, so wird es doch durch die Form, den Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und vor allem durch die

physiologische Wirkung des gewonnenen Platinsalzes sehr wahrscheinlich gemacht, dafs unter dem Einflufs der Fäulnis eine geringe Menge Cholin in Neurin übergeführt wird. Wenn die weiteren Versuche, die ich nach dieser Richtung hin noch ausführen werde, eine Bestätigung der bisher gemachten Beobachtungen bringen, so dürfte hierdurch für einen Teil der Ptomaïnwirkung, welche pflanzliche und tierische Materialien unter Umständen ausüben, eine Erklärung gegeben sein. Denn es dürfte wohl die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dafs das Cholin im Momente der Abscheidung aus den im Pflanzen- und Tierreiche weit verbreiteten Lecithinen unter dem Einflusse von Mikroorganismen leichter in das giftige Neurin übergeht, als dies bei dem zu vorstehenden Versuchen benutzten salzsauren Cholin der Fall war.

---

36. Über einige propionsaure Salze.

Von Dr. Rudolf Gaze.

Bei der Darstellung einiger propionsauren Salze für die Sammlung des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts wurden von dem Verfasser einzelne Salze in sehr schön ausgebildeten Krystallen, einige überhaupt zum ersten Male krystallisiert erhalten. Bei dieser Gelegenheit wurden dieselben sämtlich analysiert; die Resultate der ausgeführten Analysen sind im nachstehenden bei den einzelnen Salzen verzeichnet.

Propionsaures Calcium.

Dieses Salz ist schon früher von Wrightson,[1] Strecker[2] und Linnemann[3] dargestellt und demselben auf Grund der ausgeführten Analysen die Formel $[C_2H_5 . COO]_2Ca + H_2O$ zuerteilt worden. Es gelang mir jedoch beim Verdunstenlassen einer Lösung des Salzes, die ich durch Absättigung von kohlensaurem Kalk mit verdünnter Propionsäure erhalten hatte, im Exsiccator über Schwefelsäure zwei verschiedene Krystallformen des Calciumpropionats zu erhalten. Unter anscheinend gleichen Bedingungen krystallisierte dasselbe zuerst in sehr schönen, ca. 7 cm langen, harten, durchsichtigen Nadeln, die nach längerer

[1] Annalen d. Chem. 90, 45.
[2] Annalen d. Chem. 92, 80.
[3] Annalen d. Chem. 160, 220.

Aufbewahrung undurchsichtig wurden. Bei der Analyse stellte es sich heraus, dafs dasselbe einen höheren Krystallwassergehalt besafs als das bisher nur bekannte, weiter unten beschriebene Salz.

Beim Glühen des Salzes bis zum konstanten Gewicht gaben:
0,3530 g 0,0806 CaO = 0,057571 Ca = 16,31 Proz. Ca,
0,2911 g 0,0688 CaO = 0,04914 Ca = 16,88 Proz. Ca.

Berechnet für $(C_2H_5 . COO)_2Ca + 3H_2O$:	Gefunden: I.	II.
16,66 Proz. Ca	16,31	16,88 Proz.

Demnach kommt dem propionsauren Calcium in der eben erwähnten Krystallform die Formel $(C_2H_5 . COO)_2Ca + 3H_2O$ zu. Im Äufseren ähneln die Krystalle dieses propionsauren Calciums denen des essigsauren Calciums, welches beim langsamen Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure in langen, weichen, seidenglänzenden Nadeln von der Formel $(CH_3 . COO)_2Ca + H_2O$ krystallisiert.

Von letzterem Salz gaben beim Glühen bis zum konstanten Gewicht
0,3490 g 0,1112 CaO = 0,07942 Ca = 22,76 Proz.,
0,3836 g 0,1230 CaO = 0,087857 Ca = 22,90 Proz.

Berechnet für $(CH_3 . COO)_2Ca + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
22,73 Proz. Ca	22,76	22,90 Proz.

Einige Lehrbücher geben für das essigsaure Calcium die Formel $(CH_3 — CO . O)_2Ca + 2H_2O$ an.

Aus der Mutterlauge des oben erwähnten, in Nadeln krystallisierten propionsauren Calciums schied sich ein weiteres Salz, und zwar in durchsichtigen, zu schönen Drusen vereinigten Blättchen aus. In dieser Krystallform kommt dem Salz die von den früheren Autoren acceptierte Formel $[C_2H_5 . COO]_2Ca + H_2O$ zu.

Beim Glühen bis zum konstanten Gewicht gaben:
0,6262 g 0,1724 CaO = 0,12314 Ca = 19,67 Proz. Ca.

Berechnet für $(C_2H_5 . COO)_2Ca + H_2O$:	Gefunden:
19,61 Proz. Ca	19,67 Proz.

Propionsaures Baryum.

Aus der durch Auflösen von kohlensaurem Baryum in verdünnter Propionsäure erhaltenen Lösung konnten beim Verdunsten über Schwefelsäure grofse, sehr schön ausgebildete Krystalle erhalten werden, deren Analyse die Richtigkeit der bisher acceptierten Formel $(C_2H_5 . COO)_2Ba + H_2O$ bestätigte.

0,5931 g gaben 0,4597 $BaSO_4$ = 0,27029 Ba.

Berechnet für $(C_2H_5 . COO)_2Ba + H_2O$:	Gefunden:
45,51 Proz. Ba	45,57 Proz.

Propionsaures Zink.

Dieses Salz ist von Strecker[1] zwar erwähnt, jedoch nicht näher untersucht worden. A. Renard[2] hat dieses Salz dagegen in nadelförmigen Krystallen erhalten und ihm die Formel $(C_2H_5 . COO)_2Zn + H_2O$ zuerteilt. Mir gelang es, aus der durch Auflösen von Zinkoxyd in verdünnter Propionsäure erhaltenen Lösung beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure schöne, durchsichtige, zu Drusen vereinigte, tafelförmige Krystalle zu erhalten. In ihrer Beschaffenheit ähneln sie dem essigsauren Zink; sie sind weich und lassen sich leicht zerbrechen. Beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefäfsen dunsten sie Propionsäure ab und werden infolgedessen undurchsichtig.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,6596 g gaben 0,2538 ZnO = 0,20366 Zn,
II. 0,3030 g „ 0,1166 ZnO = 0,093567 Zn,
III. 0,2096 g „ 0,0810 ZnO = 0,065 Zn.

Berechnet für $(C_2H_5 . COO)_2Zn$:	Gefunden: I.	II.	III.
30,81 Proz. Zn	30,88	30,88	31,01 Proz.

Aus den Resultaten der Analysen geht somit hervor, dafs das in Gestalt tafelförmiger Krystalle sich ausscheidende Zinkpropionat wasserfrei krystallisiert und ihm daher die Formel $(C_2H_5 . COO)_2Zn$ zuerteilt werden mufs.

Propionsaures Kupfer.

In derselben Weise wie das Baryumsalz dargestellt, konnte das Salz in grofsen, sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Im auffallenden Licht fast schwarz erscheinend, zeigen dieselben im durchfallendeu Licht eine sehr schöne dunkelgrüne Färbung.

Die Analyse bestätigte die nach den bisher darüber vorliegenden Litteraturangaben erwartete Zusammensetzung.

0,2601 g gaben 0,0908 CuO = 0,07245 Cu.

Berechnet für $(C_2H_5 . COO)_2Cu + H_2O$:	Gefunden:
27,82 Proz. Cu	27,85 Proz.

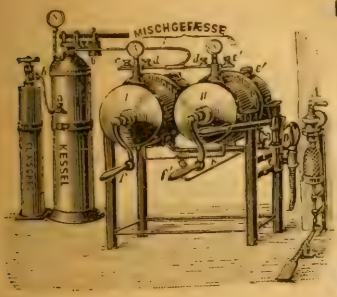
[1] Annalen d. Chem. 92, 89.
[2] Compt. rend. 104, 916.

(Fortsetzung im Heft VII.)

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.



E. ALISCH & Co.
Hofkupferschmiede,
BERLIN, Lindenstr. 20/21
empfiehlt
Mineralwasser-Apparate
mit Verwendung flüssiger Kohlensäure
von 200—2000 Mk. [3]

Archiv der Pharmacie
(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)
Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter Ph. 12 a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

[8] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**
Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert
Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in **Edenkoben.**

3000 Heilquellen-Analysen.
Von **Dr. Friedrich Raspe.** [10]
Auf 10 000 Theile berechnet. Lexikalische Form. In 20 Lieferungen à 1 ℳ
Z. bezieh. durch alle Buchhandlungen.
Wilh. Baensch Verlag in **Dresden.**

von PONCET Glashütten-Werke
BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.
Fabrik und Lager
sämmtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefäße. [7]
Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Vor Kurzem erschienen:

Arzneimittel

welche in dem

Arzneibuch für das Deutsche Reich

(Pharmacopoea Germanica, editio III.)

nicht enthalten sind.

Bearbeitet und herausgegeben
von dem

Deutschen Apotheker-Verein.

Preis Mk. 6,25 bei freier Zusendung und unter Nachnahme.

Durch die zahlreichen Vorausbestellungen ist die Auflage des Buches fast vollständig in Anspruch genommen, und erbitten wir deshalb etwaige Nachbestellungen bald gefl. zu richten an das

Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins
BERLIN SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Soeben ist erschienen: [18]

Grundlagen der Chemie

von **Prof. D. Mendelejeff.**

Lief. 5. Preis 3 Mark.

Dieses Heft enthält u. A. die Abhandlung über das **Periodische Gesetz.**
Lief. 6—8 (Schluss) erscheinen voraussichtlich im Laufe des Jahres.

St. Petersburg, 20. Juli 1891. **Carl Ricker's Verlagsbuchhandlung.**

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 7.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

INHALT.

Seite

R. Gaze, Über einige propionsaure Salze (Fortsetzung) . 489

W. Schütte, Beiträge zur Kenntnis der Solanaceenalkaloide 492

Carl Siebert, Über das Lupanin, das Alkaloid der blauen Lupine 531

(Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

Theod. Salzer, Über Alkalicitrate 547

P. C. Plugge, Andromedotoxinhaltige Erikaceen . . . 552

P. C. Plugge, Giftiger Honig von *Rhododendron ponticum* 554

P. C. Plugge, Reaktion auf Ceriumoxyduloxyd 558

P. C. Plugge, Das Alkaloid von *Sophora tomentosa L.* . 561

(Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium der Universität in Groningen.)

J. E. Gerock und **E. Bronnert,** Beitrag zur Anatomie des Stammes von *Strychnos Ignatii* 565

(Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Strafsburg.)

Eingegangene Beiträge.

A. J. Schilling, Falsche ostindische Ipecacuanha.

W. Kwasnik, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcadmium.

W. Kwasnik, Über die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Metallsalze.

(Geschlossen den 21. IX. 1891.)

Propionsaures Cadmium.

Dieses Salz ist bis jetzt nur von A. Renard[1] als ein sirupartiger, nicht krystallisierbarer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper beschrieben worden. Auch mir gelang es zunächst beim Verdunsten einer durch Neutralisation von kohlensaurem Cadmium mit verdünnter Propionsäure erhaltenen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure nur eine Masse von sirupartiger Konsistenz zu erhalten, die selbst nach monatelanger Aufbewahrung im Exsiccator keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Ebensowenig konnte durch Vermischen der sirupartigen Masse mit verschiedenen Lösungsmitteln ein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Schliefslich gelang es mir jedoch zufällig, durch Aufspritzen einiger Tropfen absoluten Alkohols auf die bereits zähflüssig gewordene Masse die Krystallisation anzuregen; nach mehrtägiger Aufbewahrung im Exsiccator war alsdann die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Infolge der anhaftenden Mutterlauge, die sich schlecht entfernen liefs, behielten die Krystalle jedoch auch bei längerer Aufbewahrung im Exsiccator eine schmierige Beschaffenheit, so dafs sie zur Ausführung einer Analyse nicht geeignet waren. Ich versuchte deshalb dieses krystallinische Produkt umzukrystallisieren und gelangte hierbei auf folgende Weise zu dem gewünschten Ziel. Löste ich die krystallinische Masse in wenig Wasser und Alkohol auf und setzte dieserLösung Essigäther in gröfserer Menge zu, so wurde das Ganze getrübt, und propionsaures Cadmium schied sich aus. Beim Erwärmen wurde die Lösung jedoch wieder vollkommen klar, und beim Erkalten krystallisierte das Salz in sehr schönen, seidenglänzenden, undurchsichtigen, luftbeständigen Blättchen aus.

Die Bestimmungen des Cd-Gehalts wurden teils durch Eindampfen des Salzes mit verdünnter Salpetersäure und Glühen des Rückstandes ausgeführt, teils wurde das Salz in Karbonat übergeführt und letzteres als CdO zur Wägung gebracht.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,2518 g gaben 0,1094 CdO = 0,095725 Cd,
II. 0,2206 g „ 0,0958 CdO = 0,08382 Cd,
III. als $CdCO_3$ gefällt: 0,2205 g gaben 0,0950 CdO = 0,083125 Cd.

Berechnet für $(C_3H_5 . COO)_2Cd + 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
38,09 Proz. Cd	38,02	37,99	37,69 Proz.

[1] Compt. rend. 104, 914.

Die ausgeführten Analysen berechtigen demnach zu der Annahme der Formel $(C_2H_5 . COO)_2Cd + 2H_2O$.

Propionsaures Magnesium.

Das Magnesiumsalz ist zuerst von Strecker[1] erwähnt; derselbe hat dieses Salz jedoch nur als durchsichtige, gesprungene Masse, niemals in Krystallen erhalten. Renard[2] beschreibt das Magnesiumsalz ohne Angabe analytischer Daten als ein weifses, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliches Pulver von der Zusammensetzung $(C_2H_5 . COO)_2Mg + H_2O$. Auch dieser Forscher scheint dasselbe nicht in krystallisiertem Zustande erhalten zu haben. Beim Aufbewahren einer aus verdünnter Propionsäure und MgO erhaltenen Lösung dieses Salzes im Exsiccator über Schwefelsäure resultiert in der That, entsprechend den Angaben von Strecker, nur eine sirupartige Masse, die allmählich rissig wird und keine Neigung zur Krystallbildung zeigt. Bei den Versuchen, diese sirupartige Masse umzukrystallisieren, gelang es mir im Winter, durch Auflösen derselben in wenig Alkohol und Zusatz von Essigäther zuweilen das Salz in kleinen Krystallen zu erhalten. Mit Hilfe derselben habe ich dann die Krystallisation in jener sirupartigen Masse angeregt und auf diese Weise das Magnesiumsalz, wenn auch nur in kleinen Krystallen, krystallisiert erhalten. Bei den Versuchen, das Salz umzukrystallisieren, habe ich ein wesentlich besser krystallisiertes Salz nicht erhalten können und habe ich daher das klein krystallisierte Salz direkt untersucht. Behufs Entfernung der Mutterlauge rieb ich das Salz mit Aceton an, prefste es zwischen Fliefspapier und trocknete es schliefslich im Exsiccator über Ätzkalk.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

0,3280 g gaben 0,0676 MgO = 0,04056 Mg,
0,2666 g „ 0,0546 MgO = 0,03276 Mg,
0,5828 g „ 0,1196 MgO = 0,07176 Mg.

Berechnet für $(C_2H_5 . COO)_2Mg + H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
12,76 Proz. Mg	12,36	12,29	12,31 Proz.

Demnach ist auch dem krystallisierten Magnesiumpropionat die bereits von Renard aufgestellte Formel $(C_2H_5 . COO)_2Mg + H_2O$ zuzuerteilen.

---

[1] Annalen d. Chem. 92, 89.
[2] Compt. rend. 104, 915.

Propionsaures Blei.

Strecker[1] erwähnt dieses Salz zuerst, indem er sagt, dafs das neutrale Bleisalz der Propionsäure unter keinen Umständen krystallisiert, sondern an der Luft nur zu einer durchsichtigen, stark lichtbrechenden Masse eintrocknet. Linnemann[2] beschreibt das propionsaure Blei als ein leicht lösliches, nicht krystallisierbares, beim Eintrocknen als Gummi zurückbleibendes Salz. Renard[3] endlich bezeichnet das propionsaure Blei als eine weiche, krystallinische Substanz und gibt ihm ohne Angabe analytischer Zahlen die Formel $(C_2H_5 . COO)_2Pb$.

Bei der Aufbewahrung der Lösung des propionsauren Bleies im Exsiccator über H_2SO_4 erhält man eine sirupartige Masse, die man jedoch leicht zur Krystallisation veranlassen kann, wenn man sie in dünner Schicht auf grofsen Uhrgläsern ausgebreitet im Exsiccator liegen läfst. Es gelang so, das propionsaure Blei in blätterigen Krystallen zu erhalten, die verhältnismäfsig leicht durch Pressen zwischen Thontellern von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden konnten. Die Versuche, das Salz umzukrystallisieren, waren nicht von Erfolg begleitet. Die Krystalle erwiesen sich als wasserfrei, und kommt dem krystallisierten Salz daher die bereits von Renard aufgestellte Formel $(C_2H_5.COO)_2Pb$ zu.

0,8297 g gaben 0,7108 $PbSO_4$ = 0,48522 Pb.
0,6328 g „ 0,5404 $PbSO_4$ = 0,368901 Pb.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_2H_5 . COO)_2Pb$	I.	II.
58,58	58,48	58,30 Proz.

Bei dem Vergleich des Krystallwassergehalts der dargestellten propionsauren Salze mit dem der entsprechenden ameisensauren und essigsauren Salze ergibt sich, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht, dafs eine gewisse Regelmäfsigkeit hierbei nicht zu erkennen ist.

Die Angabe von Salzer,[4] „die ameisensauren Salze enthalten sämtlich weniger Krystallwasser als die betreffenden essigsauren Salze (nachweisbar für Ca-, Ba-, Cu- und Ag-Salze)“, ist nicht ganz zutreffend, da das Kupfersalz einen höheren, das Zinksalz den gleichen Krystallwassergehalt als das entsprechende essigsaure Salz besitzt.

[1] Annalen d. Chem. 92, 89.
[2] Annalen d. Chem. 160, 222.
[3] Compt. rend. 104, 916.
[4] Annalen d. Chem. 223, 33.

Die zweite, sich an obige Angabe anschliefsende Bemerkung Salzer's, „die essigsauren Salze besitzen wahrscheinlich ebensoviel Krystallwasser als die entsprechenden propionsauren Salze", konnte bei den von Salzer als Beispiel angezogenen Ca-, Ba- und Cu-Salzen bestätigt werden. Bei den anderen vier, im vorstehenden beschriebenen propionsauren Salzen dagegen ist der Krystallwassergehalt niedriger als bei den entsprechenden essigsauren Salzen; das Cadmium- und Bleisalz stellen sich in ihrer Zusammensetzung den entsprechenden ameisensauren Salzen zur Seite.

Besonders bemerkenswert erscheint das Verhalten des propionsauren Calciums, welches aufser dem normalen Salz mit 1 Molekül H_2O noch ein zweites mit 3 Molekülen H_2O bildet.

	Ameisensaures Salz	Essigsaures Salz	Propionsaures Salz
Calcium	wasserfrei	$+ H_2O$	$+ H_2O$ $+ 3H_2O$
Baryum	wasserfrei	$+ H_2O$ $+ 3H_2O$ bei 0°	$+ H_2O$
Kupfer	$+ 4H_2O$	$+ H_2O$ $+ 5H_2O$ bei nied. Temp.	$+ H_2O$
Magnesium . .	$+ 2H_2O$	$+ 4H_2O$	$+ H_2O$
Zink	$+ 2H_2O$	$+ 2H_2O$	wasserfrei
Cadmium	$+ 2H_2O$	$+ 3H_2O$	$+ 2H_2O$
Blei	wasserfrei	$+ 3H_2O$	wasserfrei

37. Beiträge zur Kenntnis der Solanaceenalkaloide.

Von Dr. W. Schütte.

Die überraschende Mitteilung der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin,[1] dafs in den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, entgegen der bisherigen Annahme, an Stelle von Atropin nur Hyoscyamin enthalten sei, veranlafste Herrn Professor E. Schmidt, mich mit einer erneuten Untersuchung der Belladonnawurzel, sowie einer Anzahl

[1] Pharm. Ztg. 45, XXXIII, p. 333.

anderer, zur Familie der Solanaceen gehöriger Pflanzen zu betrauen. Eine derartige Untersuchung schien unter diesen Umständen umsomehr angezeigt zu sein, als bereits früher im Laboratorium des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts durch vorläufige Versuche konstatiert worden war, daſs nicht nur die Quantität, sondern auch die Qualität der mydriatisch wirkenden Alkaloide durch das Alter und die Vegetationsbedingungen der bezüglichen Pflanzen beeinflufst wird.

Bevor ich zur Untersuchung der durch einen natürlichen Alkaloidgehalt ausgezeichneten Pflanzenteile überging, mufste ich jedoch zur Orientierung einige Vorstudien machen.

Von E. Schmidt[1] und später von W. Will[2] und der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)[3] war die relativ leichte Überführbarkeit des Hyoscyamins in Atropin dargethan. Es war somit zunächst geboten, festzustellen, ob eine Umlagerung des Hyoscyamins zu Atropin nicht auch bereits durch die zur Isolierung desselben in Aussicht genommenen Operationen herbeigeführt werden könnte.

Zu diesem Zwecke versetzte ich alkaloidfreie Wurzeln mit Hyoscyamin und suchte dasselbe daraus als solches wiederzugewinnen. Nachdem dies in befriedigender Weise gelungen war, begann ich alsdann die eigentlichen Untersuchungen mit der schwarzfrüchtigen, wild wachsenden *Atropa Belladonna*.

Ich sammelte dieselbe im April, im Juli und September, also zu drei möglichst verschiedenen Vegetationsperioden, und zwar unterwarf ich je jüngere (1- bis 2jährige) und ältere (8- und mehrjährige) Belladonnawurzeln einer qualitativen und daran anschliefsenden quantitativen Untersuchung.

Einen weiteren Gegenstand meiner Untersuchungen bildeten die Frühjahrs- und Herbstblätter, die Früchte wild wachsender Tollkirschen, sowie ferner die Herbstblätter und Früchte einer im Botanischen Garten zu Marburg kultivierten gelbfrüchtigen Belladonnavarietät.

Von den zur Gattung Datura gehörenden Pflanzen bestimmte ich sowohl in frischem wie in getrocknetem Stechapfelsamen den qualitativen Alkaloidgehalt.

Sodann untersuchte ich die in Äther schwer löslichen Rohalkaloide der *Scopolia atropoides*, welche Herrn Professor E. Schmidt durch Herrn

[1] Arch. d. Pharm. 226, p. 617.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 1717.
[3] Pharm. Ztg. 45, XXXIII, p. 333.

J. C. Bender in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden waren.

Endlich suchte ich die von C. Siebert[1] auf Grund physiologischer Versuche in *Lycium barbarum* und in *Solanum nigrum* aufgefundenen mydriatisch wirkenden Stoffe zu charakterisieren, sowie die Solanaceen *Nicotiana tabacum* und *Solanum tuberosum* auf Mydriatica zu prüfen.

I. Einflufs der Darstellungsmethoden auf die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin.

Wie schon erwähnt, läfst sich die Überführung des Hyoscyamins in Atropin quantitativ bewerkstelligen. E. Schmidt löste dies Problem, indem er Hyoscyamin sechs Stunden lang auf 115 bis 120° C. erhitzte. Die hierbei resultierende Masse lieferte ein Golddoppelsalz, welches alle charakteristischen Eigenschaften des Atropingoldchlorids besafs. W. Will und die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) gelangten zu demselben Resultat, einesteils durch fünfstündiges Erhitzen des Hyoscyamins auf 109 bis 110° C. im luftverdünnten Raume, anderenteils durch Zusatz eines Tropfens alkoholischer Natronlauge zu einer Lösung des Hyoscyamins in Alkohol.

In Erwägung dieser Thatsache lag die Vermutung nahe, dafs die beim Isolieren des Hyoscyamins aus den betreffenden Pflanzenteilen in den letzten Laugen stets gefundenen kleinen Mengen von Atropin erst durch Umwandlung des Hyoscyamins entstanden sein könnten. Ehe ich zur Untersuchung der verschiedenen pflanzlichen Materialien schritt, schien es daher angezeigt zu sein, hierüber noch einige weitere Versuche anzustellen.

Das hierzu verwendete Hyoscyamin war in gut ausgebildeten, bei 108° schmelzenden Krystallen von C. F. Boehringer u. Söhne, Mannheim, bezogen. Zur weiteren Kontrolle der Reinheit stellte ich mir aus demselben das Golddoppelsalz dar. Der Schmelzpunkt der direkt erhaltenen bei 100° C. getrockneten Krystallblättchen lag zwischen 158 bis 160° C.

Bei einer davon ausgeführten Goldbestimmung fand ich in 0,1324 g Substanz 0,0411 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
31,04 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

[1] Dissert., Erlangen 1890.

Die Eigenschaften der freien Base, sowie der Schmelzpunkt und der Goldgehalt des Doppelsalzes bewiesen, im Verein mit der charakteristischen Krystallform desselben, zur Genüge, dafs das fragliche Hyoscyamin sich im Zustande völliger Reinheit befand.

1. Einen Teil dieses reinen Hyoscyamingoldchlorids löste ich in viel salzsäurehaltigem Wasser auf und dampfte die so erhaltene Lösung im Wasserbade bis auf ein geringes Volumen ein. Diese Operation wiederholte ich mehrere Male und stellte alsdann die ziemlich verdünnte Lösung zur Krystallisation bei Seite. Nach 24stündigem Stehen schied sich eine reichliche Menge Golddoppelsalz in schön glänzenden Blättchen ab. Nach längerem Stehen im Exsiccator resultierte aus der Mutterlauge eine weitere Menge derselben blätterigen Krystalle. Diese beiden bei 158° bezüglich 159 bis 160° C. schmelzenden Krystallisationen wurden vereinigt und nach dem Trocknen bei 100° zu einer Goldbestimmung verwendet.

0,1098 g Substanz lieferten 0,0342 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
31,14 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Da die letzte Mutterlauge obiger Goldsalze zur Trockne verdunstet war, löste ich die restierende Krystallmasse nochmals in etwas salzsäurehaltigem Wasser auf und überliefs die Lösung von neuem der freiwilligen Verdunstung. Nach Verlauf von einigen Tagen resultierte hierdurch eine kleine Menge des in glanzlosen, weifsgelben, warzenförmigen Aggregaten krystallisierenden Atropingoldsalzes, welches scharf bei 139° C. schmolz.

Hierdurch war also der Beweis geliefert, dafs durch wiederholtes Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser, öfteres Eindampfen, sowie längeres Aufbewahren der Lösung Hyoscyamin auch in Form seines Golddoppelsalzes, wenn auch nur in geringer Menge, eine molekulare Umlagerung zu Atropin erfährt.

2. Von dem als chemisch rein charakterisierten Hyoscyamin löste ich ca. 0,5 g in 50 g mit Essigsäure angesäuerten Wassers und fügte dieses zu 500 g geschnittener *Rad. Liquir. echinat.*, einer Wurzel, welche bekanntlich keine Alkaloide enthält. Diese somit künstlich alkaloidhaltig gemachte Wurzel extrahierte ich mit mit Essigsäure angesäuertem Alkohol und schüttelte das von Alkohol befreite, ammoniakalisch gemachte

Extrakt sofort mit Äther aus. Die stark gelb gefärbte ätherische Lösung hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers eine gelbbraune Masse, welche mit Salzsäure enthaltendem Wasser eine noch ziemlich stark gefärbte Lösung lieferte. Beim Versetzen derselben mit Goldchlorid trat sofort eine gelbe Fällung, jedoch auch teilweise Reduktion des gebildeten Goldsalzes ein. Durch Umkrystallisation dieser Fällung vermochte ich ohne weiteres Hyoscyamingoldchlorid in chemischer Reinheit zu isolieren. Die Mutterlaugen hiervon lieferten dagegen, besonders nach einmaligem Umkrystallisieren der durch erneuten Zusatz von Goldchlorid bewirkten Ausscheidungen, das durch Schmelzpunkt und Form charakterisierte Atropingoldchlorid.

Dieser zweite Versuch lehrte somit, dafs das der Süfsholzwurzel zugesetzte reine Hyoscyamin schon durch die damit vorgenommenen Operationen eine teilweise Umwandlung in die anscheinend stabilere Form der beiden Isomeren, die des Atropins, erlitten hatte.

Aus obigen Beobachtungen geht somit hervor, dafs die bei der Gewinnung der Mydriatica aus den betreffenden Pflanzenteilen in den letzten Mutterlaugen stets gefundenen kleinen Mengen von Atropin im wesentlichen nur auf eine, durch die Darstellungsmethode bedingte, teilweise Überführung des Hyoscyamins in Atropin zurückzuführen sind.

3. Weiter suchte ich die bereits früher hier gemachte Beobachtung zu bestätigen, dafs, wenn einer Wurzel Hyoscyamin und Atropin zugesetzt wird, sich letzteres bei fraktionierter Fällung des Auszuges mit Goldchlorid bereits in den ersten Fraktionen und nicht, wie bei den vorstehenden Versuchen, nur in den letzten Mutterlaugen nachweisen läfst.

Auch hierzu bediente ich mich der Wurzel von *Glycyrrhiza echinata*, welche ich mit einer mit Essigsäure übersättigten wässerigen Lösung eines aus $^9/_{10}$ Hyoscyamin und $^1/_{10}$ Atropin bestehenden Gemisches versetzte. Aus dieser Wurzel wurde alsdann in derselben Weise wie bei dem vorigen Versuche das Alkaloid isoliert und die Lösung desselben in mehreren Fraktionen mit Goldchlorid gefällt. Schon beim ersten Zusatz von Goldchlorid vereinte sich die sofort eintretende gelbbraune Fällung zu einer dunkelbraunen harzartigen Masse, die beim Umkrystallisieren zunächst ein bei 150° C. schmelzendes Gemisch von Atropin- und Hyoscyamingoldchlorid lieferte. Aufser diesen Mischkrystallen gelang es mir auch, direkt aus der Lösung dieser ersten

Fällung die kleinen, weifsgelben, bei 139° C. schmelzenden Krystallknöpfchen des Atropingoldchlorids zu isolieren, welche sich in geringer Menge neben denselben, besonders am Rande des Krystallisationsgefäfses, ansetzten.

Es gelingt mithin, in einem Gemisch von 90 Proz. Hyoscyamin und 10 Proz. Atropin das letztere bereits in der ersten, durch Goldchlorid bewirkten Fällung nachzuweisen. Ob jedoch noch kleinere Mengen an Atropin neben Hyoscyamin unter obigen Bedingungen schon in der ersten Fällung nachweisbar sind, erscheint mir zweifelhaft, da in diesem Falle das Atropingoldchlorid, infolge seiner wesentlich gröfseren Löslichkeit, wahrscheinlich nur in den Mutterlaugen verbleibt.

Nach Ladenburg's[1] Bestimmungen lösen sich bei 58 bis 60° C. 0,137 Teile Atropingoldchlorid in 100 Teilen einer Flüssigkeit, welche durch Mischen von einem Liter Wasser und 10 ccm Salzsäure von 1,19 p. sp. erhalten wird, während die Löslichkeit des Hyoscyamingoldchlorids in derselben verdünnten Salzsäure, wie sie oben bei Atropingoldchlorid angegeben ist, bei 58 bis 60° nur 0,065 g auf 100 g Lösungsmittel beträgt. Die Löslichkeit des Atropingoldchlorids übertrifft mithin die des Hyoscyamingoldchlorids um mehr als das Doppelte.

Im Anschlufs an letzteren Versuch möchte ich noch erwähnen, dafs das Verhalten einer vollständig reinen salzsauren Atropin-Hyoscyaminlösung beim Fällen mit Goldchlorid ein wesentlich anderes ist, als das einer durch Extraktion aus Pflanzenteilen gewonnenen, mit Extraktivstoffen verschiedener Art verunreinigten Flüssigkeit. Während beim Fällen einer unreinen, wässerigen, salzsauren Atropin-Hyoscyaminlösung mit Goldchlorid sich das anfangs flockig ausfallende Golddoppelsalz, besonders beim Umrühren, rasch zu einer an den Glaswandungen haftenden harzartigen Masse vereinigt, welche unter heifsem Wasser, bevor sie in Lösung geht, zu öligen Tropfen zusammenschmilzt, findet dagegen bei einer reinen, 9 Teile Hyoscyamin und 1 Teil Atropin enthaltenden wässerigen salzsauren Lösung mit Goldchlorid, selbst bei starkem Umrühren, kein harzartiges Zusammenballen des ausgeschiedenen Golddoppelsalzes statt. Erst beim Erhitzen der Mischung tritt in letzterem Falle eine geringe Menge einer ölig zusammenschmelzenden, die Anwesenheit von Atropingoldchlorid kennzeichnenden Masse auf.

Geringe Mengen von Extraktivstoffen sind dagegen schon ausreichend, um die Ausscheidung des Atropingoldchlorids, unter Zusammenballen,

[1] Annalen d. Chem. 205, p. 278.

bei der ersten Fällung zu veranlassen; bei Gegenwart von sehr grofsen Mengen von Extraktivstoffen macht sich allerdings auch bei Hyoscyaminlösungen ein gleiches Verhalten bemerkbar.

II. Einflufs des Alters und der Vegetationsperiode auf das Vorkommen von Atropin und Hyoscyamin in der Belladonnawurzel.

Die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) (l. c.) fand bei der Verarbeitung grofser Mengen Tollkirschwurzel, dafs das Mengenverhältnis zwischen den daraus isolierten Alkaloiden sehr abhängig war von der Art der Bearbeitung der Wurzel. Es wurde umsomehr Hyoscyamin und umsoweniger Atropin gefunden, je sorgfältiger gearbeitet wurde. Aus einer richtig behandelten und sorgfältig extrahierten Wurzel wurde von genannter Fabrik sogar nur Hyoscyamin erhalten.

Um zu konstatieren, ob der verschiedene Gehalt der *Atropa Belladonna* an Atropin und Hyoscyamin thatsächlich nur von der angewendeten Darstellungsweise dieser Alkaloide abhängig ist oder ob sich auch das Alter der Pflanzen von Einflufs auf das Mengenverhältnis dieser Basen erweist, wie dies früher schon von E. Schmidt hervorgehoben war, untersuchte ich zunächst jüngere und ältere Belladonnawurzeln desselben Standortes in verschiedenen Vegetationsperioden.

Bei der Darstellung der Alkaloide selbst suchte ich alles das möglichst zu vermeiden, was eine direkte Umsetzung von Hyoscyamin in Atropin hätte bewirken können.

a) Über jüngere (1- bis 2jährige), im April gesammelte Wurzeln.

Als Untersuchungsmaterial lagen mir 400 g Belladonnawurzeln vor, welche auf einem aus Basalt bestehenden Gebirge, dem sog. Hangenstein bei Lollar (Hessen), von den mit kaum dezimeterlangen Frühjahrstrieben versehenen Pflanzen gesammelt waren. Diese 400 g Wurzel digerierte ich wiederholt bei 25 bis 30° C. einige Tage lang mit Alkohol von 90 Proz., welcher mit Essigsäure angesäuert war. Die auf diese Weise erhaltenen gelbbräunlichen, stark fluorescierenden Auszüge befreite ich alsdann durch Destillation von dem Alkohol, filtrierte den Rückstand und dampfte das Filtrat zur vollständigen Entfernung des Alkohols im Wasserbade zur Sirupkonsistenz ein. Das bräunliche dickflüssige Extrakt, welches saure Reaktion zeigte, wurde hierauf mit

wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort mit einer gröfseren Menge Äther ausgeschüttelt. Letztere Operation wurde möglichst rasch so oft wiederholt, bis vom Äther nichts mehr aufgenommen wurde.

Die ätherischen Auszüge zeigten ebenfalls deutliche Fluorescenz. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende braune Rückstand wurde behufs weiterer Reinigung in wenig Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, gelöst und diese zuvor filtrierte salzsaure Alkaloidlösung dann partiell mit Goldchlorid gefällt.

Bei der ersten Fällung (A) mit 10 Tropfen einer 1 : 5 bereiteten Goldlösung erhielt ich einen gelbgefärbten, flockigen Niederschlag, der sich auch beim Umrühren nicht an den Glaswandungen festsetzte, sondern in der Flüssigkeit suspendiert blieb. Dieser Niederschlag wurde alsdann auf einem kleinen Filter gesammelt und in wenig salzsaurem Wasser aufgelöst, wobei nur eine geringe Menge reduzierten Goldes zurückblieb. Dem Filtrat dieser ersten Fällung (A) setzte ich sodann eine etwas gröfsere Menge Goldchlorid zu, wodurch jedoch ebenfalls nur ein flockiger, keineswegs zusammenballender Niederschlag hervorgerufen wurde (B). Auch beim Umkrystallisieren desselben aus siedendem Wasser konnte ein Zusammenschmelzen desselben nicht beobachtet werden.

Die auf diese Weise erhaltenen Golddopelsalze bildeten, nach nochmaligem Umkrystallisieren, lockere, glänzende, gelbe, moosartig verzweigte Blättchen, welche, bei 100° getrocknet, zwischen 159 bis 160° C. schmolzen. Die Goldbestimmung derselben ergab folgendes Resultat:

0,1836 g Substanz lieferten nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0575 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + Au Cl_3:
31,32 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Es waren hierdurch die aus den beiden ersten Fällungen gewonnenen Krystalle mit Hyoscyamingoldchlorid identifiziert.

Aus den von neuem mit etwas Goldchlorid versetzten Mutterlaugen der Fällung B schieden sich weitere Mengen Hyoscyamingoldchlorid aus. Erst ganz zuletzt resultierte, nach längerem Stehen der Mutterlauge im Exsiccator, eine geringe Quantität kleiner, gelber Massen, die sich durch Umkrystallisiren in die charakteristischen, warzenförmigen, nicht glänzenden, gelben Aggregate des Atropingoldchlorids verwandelten. Letztere schmolzen bei 138° C.

Aus den früheren Beobachtungen (v. No. I, 1 und 2) glaube ich jedoch schliefsen zu müssen, dafs sich das in den Mutterlaugen in geringer Menge gefundene Atropin erst durch das wiederholte Behandeln mit salzsäurehaltigem Wasser bei Siedetemperatur und durch das längere Aufbewahren der Lösung aus Hyoscyamin gebildet hat.

In der jüngeren Frühjahrswurzel von *Atropa Belladonna* dürfte von mydriatisch wirkenden Alkaloiden somit nur Hyoscyamin präexistierend vorhanden sein.

b) Über ältere (8- und mehrjährige) Frühjahrswurzeln.[1]

Die Wurzeln der mit 10 bis 40 cm langen Trieben versehenen älteren Pflanzen wurden an derselben Stelle und zu gleicher Zeit mit der jüngeren gesammelt und hiervon 6 kg zur Untersuchung verwandt.

Die zerkleinerte Wurzel wurde zu diesem Zwecke in derselben Weise wie die jüngere mit essigsäurehaltigem Alkohol erschöpft. Der hierbei erhaltene Auszug zeigte eine braungelbe Färbung, sowie prachtvolle, jedenfalls durch das Vorhandensein von Methyläskuletin (Skopoletin, Chrysatropasäure) bedingte Fluorescenz. Beim Aufnehmen des von Alkohol befreiten Extraktes mit Wasser schied sich eine die Lösung trübende harzige Masse ab. Aus dem Filtrat wurde sodann, nachdem ich es mit Ammoniak im Überschufs versetzt hatte, das Alkaloid mittels Äther sofort isoliert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers bleibenden Rückstände wurden hierauf mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, aufgenommen, die Flüssigkeit filtriert und die in Lösung vorhandenen Alkaloide schliefslich durch Zusatz von Goldchlorid partiell gefällt.

Hierdurch entstand, abweichend von dem aus junger Frühjahrswurzel gewonnenen Auszuge, zunächst ein braungelb gefärbter Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit harzig zusammenballte und sich nur als teilweise in salzsäurehaltigem Wasser löslich erwies. Der unlösliche Teil dieser Fällung bestand, neben geringen Mengen von Harz, zum gröfsten Teil aus metallischem Gold, welches vermutlich durch das mit in Lösung gegangene Methyläskuletin reduziert worden war.

Schon bei der zweiten Fällung mit Goldchlorid fand nur noch ein teilweises Zusammenballen des Niederschlags statt, indem der gröfsere

[1] Als „ältere Wurzel" bezeichne ich hier und im ganzen Verlauf meiner Arbeit nicht etwa gelagerte Wurzeln, sondern solche im vorgerückten Wachstumstadium.

Teil desselben in schöngelben Flocken in der Flüssigkeit suspendiert blieb. Bei der dritten Fällung erhielt ich nur rein goldgelbe, pulverige Ausscheidungen. Die verschiedenen Niederschläge reinigte ich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser unter jedesmaligem Zusatz einiger Tropfen Goldchlorid.

Auf diese Weise erhielt ich aus der ersten Fällung das bei 136° C. schmelzende Atropingoldchlorid in den charakteristischen Aggregaten, während alle übrigen Fällungen sich als reines Hyoscyamingoldchlorid erwiesen. Letztere resultierten ohne weiteres in goldgelben, glänzenden, bei 159 bis 160° C. schmelzenden Blättchen.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

I. 0,2176 Substanz lieferten 0,0679 Au.
II. 0,2230 „ „ 0,0696 „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,20 Proz.,	31,22 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Die letzten Mutterlaugen lieferten, wie vorauszusehen war, beim freiwilligen Verdunsten auch hier Atropingoldchlorid.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs in der älteren Frühjahrswurzel von *Atropa Belladonna* Atropin, wenn auch nur in geringer Menge, präexistierend neben viel Hyoscyamin, enthalten ist.

c) Über jüngere Sommerwurzel.

Die aus 350 g Wurzeln in derselben Weise, wie auf p. 498 ausgeführt ist, erhaltene salzsaure Alkaloidlösung verhielt sich gegen Goldchlorid ebenso, wie die aus der jüngeren Frühjahrswurzel gewonnene. Auch hier war durch die partielle Fällung mit Goldchlorid kein Atropin, sondern nur Hyoscyamin nachweisbar.

Der Schmelzpunkt der durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigten ersten und zweiten Fällung lag konstant bei 159 bis 160° C. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1902 Substanz lieferten 0,0597 Gold,
II. 0,2701 „ „ 0,0845 „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,38 Proz.,	31,28 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

d) Über ältere Sommerwurzel.

Zur Untersuchung gelangten 3 kg frischer Wurzeln. Die aus denselben dargestellte salzsaure Alkaloidlösung reduzierte, im Vergleich zu der aus Frühjahrswurzel bereiteten, die gefällten Goldsalze stärker, wahrscheinlich infolge eines gröfseren Gehaltes an Methyläskuletin.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren der ebenfalls harzartig zusammengeballten ersten Fällung wurde neben ganz wenig Hyoscyamingoldsalz ebenfalls reines Atropingoldchlorid erhalten. Alle späteren Fällungen hingegen erwiesen sich als Hyoscyamingoldsalz; aus den letzten Mutterlaugen schied sich auch hier beim freiwilligen Verdunsten derselben Atropingoldchlorid in kleiner Menge aus.

Die Ausbeute an Atropingoldsalz war zur Ausführung einer Analyse zu gering; dasselbe schmolz jedoch bei 138° C. und zeigte auch die übrigen charakteristischen Eigenschaften dieses Doppelsalzes.

Die Goldbestimmungen des Hyoscyamindoppelsalzes ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2112 Substanz lieferten 0,0658 Gold,
II. 0,3182 „ „ 0,0987 „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,15 Proz.,	31,01 Proz.	31,23 Proz. Au.

Bei der Untersuchung der Sommerwurzel der *Atropa Belladonna* machte ich die Beobachtung, dafs die Menge des präexistierenden Atropins, soweit sich dies nach der erzielten Ausbeute an den Goldsalzen beurteilen läfst, gröfser war als in der entsprechenden Frühjahrswurzel.

e) Über jüngere Herbstwurzeln.

Der aus 400 g Wurzeln erhaltene salzsaure Alkaloidauszug (v. p. 498) zeigte beim Fällen mit Goldchlorid ein gleiches Verhalten wie die aus Frühjahrs- und Sommerwurzeln gewonnenen Alkaloidlösungen. Auch hier war ein Zusammenballen der ersten Fällung nicht zu bemerken. Auch in der weiteren Goldfällung konnte ebenfalls nur ein Gehalt an Hyoscyamin konstatiert werden.

Bei einer Goldbestimmung des erhaltenen, bei 159° C. schmelzenden Golddoppelsalzes fand ich in 0,1384 g Substanz 0,0432 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,20 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Aus der mit Goldchlorid im Überschufs versetzten letzten Fällungslauge schieden sich neben rosettig angeordneten Blättchen, welche sich als unreines Hyoscyamingoldchlorid ergaben, auch hellglänzende, durchsichtige Nadeln ab. Dieselben wiesen durch ihre äufsere Beschaffenheit und den bei 182° C. gelegenen hohen Schmelzpunkt darauf hin, dafs ich es hier weder mit Atropin-, noch mit Hyoscyamingoldchlorid zu thun hatte; der geringen Menge wegen mufste ich von einer weiteren Untersuchung dieses Doppelsalzes vorläufig Abstand nehmen.

f) Über ältere Herbstwurzeln.

Im allgemeinen wich das Verhalten der salzsauren, aus 4 kg Wurzeln erhaltenen Alkaloidlösung (v. p. 498) beim Behandeln mit Goldchlorid von dem unter II b) und d) beobachteten nicht ab, nur konnte auch hier, wie bei der jüngeren Herbstwurzel, eine bedeutend stärkere Reduktion des abgeschiedenen Goldsalzes wahrgenommen werden, trotzdem eine besonders hervortretende Fluorescenz sich nicht bemerkbar machte.

Die in salzsaurem Wasser gelösten Ätherrückstände waren in beiden Fällen dunkelbraun gefärbt, so dafs es scheint, als ob in den Herbstpflanzen gröfsere Mengen alkohol- und ätherlöslicher harzartiger Verbindungen enthalten sind, eine Beobachtung, welche später auch bei der Untersuchung der Belladonnablätter gemacht wurde.

Wie bei der Sommerwurzel, so machte auch bei der Herbstwurzel Atropingoldchlorid den gröfsten Teil der ersten durch Goldlösung erzeugten Fällung aus, während alle späteren Fällungen, nach genügender Umkrystallisation, nur die bei 158 bis 159° C. schmelzenden, schön ausgebildeten, glänzenden Hyoscymingoldblättchen lieferten.

Die Resultate zweier Goldbestimmungen der letzteren Salze sind folgende:

I. 0,4039 g Substanz lieferten 0,1280 g Gold.
II. 0,2092 g „ „ 0,0656 g „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HC + $AuCl_3$:
31,64 Proz.	31,39 Proz.	31,23 Proz. Au.

Beim freiwilligen Verdunsten schieden die letzten Mutterlaugen auch hier Atropingoldchlorid aus.

Nach monatelangem Stehen der dunkel gefärbten letzten Laugen war eine Abscheidung von durchsichtigen, würfelförmigen, dunkel-

goldgelben Krystallen eingetreten, deren Schmelzpunkt bei 204° C. lag. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz das Salz bei 208 bis 209° C. unter starkem Aufschäumen.

Obwohl es mir der geringen Ausbeute wegen nicht möglich war eine Goldbestimmung auszuführen, so war das Salz doch an seinen, bereits von E. Schmidt[1] beschriebenen charakteristischen Eigenschaften mit Sicherheit als Tropingoldchlorid zu erkennen, welches jedenfalls bei der langen Aufbewahrung durch Spaltung von Atropin, bezüglich Hyoscyamin erst gebildet worden war.

Aus den vorstehenden Untersuchungen über die Belladonnawurzel geht hervor, dafs die eingangs erwähnten Angaben der Chemischen Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering), „dafs in guter Belladonnawurzel kein Atropin, sondern nur Hyoscyamin präformiert enthalten ist", dahin zu berichtigen sind, dafs zwar in den jüngeren Wurzeln nur Hyoscyamin, jedoch in den älteren Wurzeln neben Hyoscyamin auch Atropin, wenn auch in geringerer Menge, präexistierend enthaltend ist. Demnach ist das Atropin, wie auch O. Hesse in einer Arbeit (Annalen d. Chemie 1891, Bd. 261, p. 106) hervorhebt, welche nach Abschlufs dieser, schon im Sommer 1890 als Inauguraldissertation eingereichten Versuche[2] erschien, hervorhebt, auch fernerhin als ein Bestandteil der Belladonnawurzel zu bezeichnen. Allerdings dürfte ein sehr grofser Teil des seit Jahrzehnten hieraus dargestellten Atropins durch Umwandlung von präexistierendem Hyoscyamin, bei der Darstellung selbst, erst gebildet sein.

g) Über kultivierte ältere Herbstwurzeln von *Atropa Belladonna nigra.*

Um festzustellen, ob der Gehalt an Atropin resp. Hyoscyamin in einer kultivierten Herbstwurzel von dem einer wildgewachsenen verschieden sei, untersuchte ich ca. 1 kg einer dem botanischen Garten zu Marburg entnommenen Wurzel.

Die stark braun gefärbte Alkaloidlösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gereinigt und dann mit Goldchlorid gefällt. Es ergab sich, dafs, ähnlich wie bei der wild wachsenden Wurzel, nur die erste Fällung aus Atropingoldchlorid bestand; alle übrigen Gold-

[1] Annalen d. Chemie 208, p. 215.
[2] Apoth.-Ztg. 1890, 511.

fällungen erwiesen sich als aus Hyoscyamingoldchlorid bestehend. Eine Goldbestimmung des hierbei gewonnenen Hyoscyamindoppelsalzes ergab folgende Zahlen:

0,2031 g Substanz lieferten 0,0632 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
31,12 Proz. Au	31,23 Proz. Au.

Durch diesen Versuch sind mithin auch für die kultivierte ältere Belladonnawurzel dieselben Verhältnisse bezüglich des Alkaloidgehaltes festgestellt, wie ich dieselben oben für die entsprechende wild wachsende Wurzel nachgewiesen habe.

Im Anschluſs an die vorstehenden Versuche über frische Belladonnawurzel mag hier noch die Bemerkung Platz finden, daſs die Länge der Aufbewahrung, wenn dieselbe vorschriftsmäſsig geschieht, keinen wesentlichen Einfluſs auf die Qualität der vorhandenen Alkaloide auszuüben scheint. In einer Belladonnawurzel, welche 10 Jahre lang trocken aufbewahrt worden war, fand C. Siebert gelegentlich der weiteren im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche, daſs dieselbe als Mydriaticum nur Hyoscyamin enthielt.

III. Quantitative Alkaloidbestimmungen in Wurzeln von *Atropa Belladonna.*

Anschlieſsend an die in vorstehendem erörterten qualitativen Untersuchungen der Belladonnawurzel, führte ich auch quantitative Alkaloidbestimmungen mit denselben aus. Auch zu diesen Untersuchungen wurden die Wurzeln, getrennt nach Alter und Wachstumsperiode, angewendet.

Bevor ich zu der von mir eingeschlagenen Methode der Wertbestimmung der Belladonnawurzel und zur Darlegung der hierbei gefundenen Resultate übergehe, mag es mir gestattet sein, diesbezüglicher Angaben anderer Forscher kurz Erwähnung zu thun.

Den ersten Versuch, den relativen Wert von Belladonnawurzeln zu bestimmen, gründete Schroff[1] auf physiologische Untersuchungen, welche er mit denselben anstellte. Die stärkste Wirkung zeigte die im Juli gesammelte Wurzel. Indem er die Wirkung dieser Wurzeln gleich 1 setzte und diejenige der zu anderer Jahreszeit gesammelten damit verglich, gelangte er zu folgenden Vergleichswerten:

[1] Zeitschr. d. Ges. d. Ärzte zu Wien 1852, p. 211.

Juli = 1,000
Oktober = 0,525
März = 0,460
Mai = 0,485

Die in der Litteratur vorhandenen Angaben über quantitative Alkaloidbestimmungen der Belladonnawurzel auf chemischem Wege lassen sich in drei Rubriken teilen:

1. Fällungsmethoden,
2. Ausschüttelungsmethoden,
3. Extraktionsmethoden.

Zur ersten Gruppe gehört der von Lefort[1] angegebene Weg.

Dieser Forscher fand, unter Anwendung von Kaliumquecksilberjodidlösung als Fällungsmittel, in 2—3 Jahre alter Wurzel 0,4718 bis 0,4886 Proz. Alkaloid, in 7—8 Jahre alter Wurzel 0,2541 bis 0,3128 Proz. Alkaloid.

Nähere Angaben über die Zeit der Einsammlung der zu diesen Bestimmungen verwendeten Wurzeln sind von Lefort nicht gemacht. Aus den erhaltenen Resultaten zieht Lefort den Schlufs, dafs die Belladonnawurzel um so ärmer an Alkaloid ist, von je älteren Pflanzen sie gesammelt wird. Diesen Unterschied im Alkaloidgehalt erklärt Lefort dadurch, dafs das Atropin vorzugsweise seinen Sitz in der Rinde der Wurzel hat, und dafs in dem Mafse wie die Wurzel älter wird, ihr Kern im Durchmesser verhältnismäfsig gegen die Rinde zunimmt, so dafs bei den frischen Belladonnawurzeln die Rinde von jüngeren Pflanzen um ein Viertel mehr im Gewicht beträgt als bei denen von älteren.

Die von Lefort ausgesprochenen Vermutungen über die Lokalisation des Alkaloids in der Belladonnawurzel sind in der jüngsten Zeit durch Studien von A. de Wèvre[2] als richtig bestätigt worden. Von A. de Wèvre konnte das Alkaloid der Tollkirschwurzel mittelst des zur Anstellung der mikrochemischen Reaktion benutzten Jodjodkaliums in der Epidermis und in der Nähe der beiden Baststränge, aber weder im Baste selbst, noch im Holze nachgewiesen werden.

Gegen die Fällungsmethode läfst sich der Einwand geltend machen, dafs der durch Quecksilberjodidjodkalium erzeugte Alkaloidniederschlag nicht notwendig eine konstante Zusammensetzung besitzen mufs, da von vielen Alkaloiden auch mehrere Quecksilberjodiddoppelsalze bekannt sind. Ferner werden durch Quecksilberjodidjodkalium auch manche

[1] Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Ser. XV, p. 265 bis 271.
[2] Pharm. Jahresber. 23, p. 5.

andere Körper gefällt, welche nicht Alkaloide sind. Es ist daher als ein Fortschritt zu bezeichnen, dafs man dazu überging, die Alkaloide durch Ausschüttelung zu isolieren und dieselben entweder direkt, wie Dragendorff,[1] Hager,[2] Dunstan und Short[3], sowie O. Schweifsinger[4] vorschlugen, zur Wägung brachte, oder die Menge der letzteren durch Titration zu ermitteln suchte.

Die Anregung zur volumetrischen Bestimmung der Alkaloide verdanken wir Schweifsinger, welcher darauf aufmerksam machte, dafs es nicht gerade leicht sei, die Alkaloide im Zustande derartiger Reinheit zu erlangen, dafs durch Wägung derselben wissenschaftlich brauchbare Resultate erzielt werden.

Weiter ausgebaut wurde die auf Ausschüttelung und nachherige Titration der Alkaloide gegründete Bestimmungsmethode durch Beckurts und Holst.[5] Beckurts giebt jedoch selbst zu, dafs der wichtigste Einwand, der gegen die Ausschüttelungsmethoden gemacht worden ist,[6] der ist, dafs es kaum möglich erscheint, einer Alkaloidlösung durch Ausschütteln das Alkaloid quantitativ zu entziehen. Letztere Überlegung hatte Dieterich[7] zur Aufstellung seiner Kalkätherextraktionsmethode geführt. Der Dieterich'schen Methode bin ich bei Ausführung meiner quantitativen Bestimmungen im wesentlichen gefolgt. Da mir jedoch in diesem Falle kein Extrakt, sondern die pulverisierte Wurzel als Untersuchungsobjekt vorlag, so modifizierte ich obiges Verfahren in der Art, dafs ich anstatt 10 g nur 5 g Ätzkalk anwandte und diesen mit einer genügenden Menge Wasser löschte. Dem so erhaltenen Kalkbrei setzte ich nach vollständigem Erkalten 10 g gut getrockneter, fein pulverisierter Belladonnawurzel zu und mischte sorgfältig unter Zusatz von so viel Wasser, dafs eine gleichmäfsige Durchfeuchtung des Gemisches ermöglicht wurde. Nachdem ich diese Mischung in einer flachen Schale unter vorsichtigem Umrühren möglichst rasch bei mäfsiger Wärme getrocknet hatte, wurde sie nach dem Zerreiben in einen, unten mit einem 2 cm hohen Wattepfropfen verschlossenen Soxhlet'schen Ätherextraktionsapparat gefüllt und hierin 4 Stunden lang mit reinem Äther extrahiert.

[1] Wertbest. starkwirkender Drogen etc.
[2] Handbuch d. Pharm. Praxis 1883, II, p. 1074.
[3] Archiv d. Pharm. 1884, p. 42.
[4] Archiv d. Pharm. 1884, p. 579.
[5] Pharm. Centralh. 1887, p. 255.
[6] Pharm. Jahresber. 1887, 22, p. 465.
[7] Helfenb. Annalen 1888, p. 14.

Der Beweis dafür, dafs nach 4stündigem Extrahieren alles Alkaloid in den Äther übergegangen war, wurde dadurch geliefert, dafs ein weiterer Ätherauszug nach Verdampfen des Äthers keinen Alkaloidrückstand mehr hinterliefs.

Die ätherische Alkaloidlösung, welche auch nach längerem Stehen keine Abscheidung von Kalkpartikelchen zeigte, versetzte ich nun mit 2 ccm Wasser und verdunstete den Äther bei etwa 30° C., wobei vermieden wurde, dafs in demselben Raume mit einer flüchtigen Säure gearbeitet wurde. Nach vollständigem Verjagen des Äthers fügte ich dem Rückstand 10 ccm $^1/_{10}$-N.-Salzsäure zu und liefs diese Mischung zur vollständigen Abscheidung der in derselben suspendierten Fetttröpfchen, welche sich gröfstenteils an den Glaswandungen festsetzen, an einem kühlen Orte in gut verschlossenem Gefäfse stehen. Nach Filtration durch ein doppelwandiges Filter und Auswaschen desselben bis zum Verschwinden der sauren Reaktion erhielt ich eine klare Flüssigkeit. Dieser fügte ich einige Tropfen Blauholztinktur[1] als Indicator zu und bestimmte den Überschufs der von dem Alkaloid nicht gesättigten Salzsäure durch Rücktitration mittels $^1/_{100}$-N.-Kalilauge. Die bei diesen Bestimmungen ermittelten Resultate finden sich in nachstehender Tabelle.

Vergleichende Übersicht des Alkaloidgehalts in den Wurzeln von *Atropa Belladonna*.

Zeit der Einsammlung	Alter der Wurzel	Alkaloidgehalt in Prozenten gefunden	im Mittel
Frühjahr	jüngere	0,1329 0,1214	0,127
	ältere	0,1792 0,1705	0,174
Sommer	jüngere	0,4248 0,4797	0,452
	ältere	0,3410 0,3757	0,358
Herbst	jüngere	0,4624 0,4537	0,458
	ältere	0,2572 0,3034	0,280

[1] Bereitet durch Ausziehen von 5 g Campecheholz mit 100 g Alkohol und Neutralisieren der erhaltenen Tinktur mit Ammoniak.

Vorstehende Daten zeigen, dafs der Alkaloidgehalt der jüngeren Sommerwurzel annähernd gleich der entsprechenden Herbstwurzel ist, dafs dagegen die ältere Herbstwurzel gegenüber der Sommerwurzel eine bedeutende Abnahme im Alkaloidgehalte erkennen läfst. Der Alkaloidgehalt der Belladonnawurzel steigt vom Frühjahr zum Sommer beträchtlich an, nimmt im Herbste, langsamer bei jüngerer, rascher bei älterer Wurzel, wieder ab und erfährt während des Winters eine weitere Verringerung.

IV. Untersuchung der Blätter und Früchte von wildwachsender *Atropa Belladonna.*

a) Über Frühjahrs- und Herbstblätter der wildwachsenden schwarzfrüchtigen Tollkirsche.

Aus beiden Materialien wurde das Alkaloid nach dem auf p. 498 angeführten Verfahren gewonnen. Bei der partiellen Fällung der aus den Frühjahrsblättern erhaltenen Alkaloidlösung mit Goldchlorid ballte nur der erste Niederschlag zu einer harzartigen Masse zusammen, während die pulverförmigen weiteren Fällungen keine derartigen Veränderungen zeigten.

Die aus den Herbstblättern gewonnene salzsaure Alkaloidlösung verhielt sich sowohl in der Farbe als auch bei der Behandlung mit Goldchlorid verschieden von der obigen. Die dunklere Farbe des Auszuges deutete darauf hin, dafs verhältnismäfsig gröfsere Mengen harzartiger Substanzen mit in Lösung gegangen sein mufsten. Diese Vermutung fand auch bei der Fällung mit Goldchlorid volle Bestätigung, denn hier ballten sich nicht nur die ersten Ausscheidungen, sondern auch alle weiteren zu einem dunkelbraunen Harz zusammen. Obschon dasselbe beim Lösen in heifsem Wasser zu öligen Tropfen schmolz, lieferte es trotzdem beim Umkrystallisieren im wesentlichen nur Hyoscyamingoldsalz und nur eine geringe Menge Atropingoldchlorid.

Aus dieser Beobachtung mufs ich schliefsen, dafs in diesem Falle lediglich die harzartigen Verunreinigungen der Alkaloidlösungen das Zusammenballen der frisch gefällten Golddoppelsalze herbeiführten, wie auch schon p. 498 ausgeführt wurde.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren der aus den Alkaloidlösungen der Frühjahrs- und Herbstblätter erhaltenen Golddoppelsalze mit annähernd gleichem Schmelzpunkt konnte ich in beiden Fällen gelbe Blättchen, die bei 159 bis 160° C. schmolzen, sowie gelbe, glanzlose, warzenförmige Aggregate, deren Schmelzpunkt bei 137 bis 138° C. lag,

isolieren. Die Menge der letzteren reichte zu einer Goldbestimmung nicht aus, jedoch war das Salz schon durch sein Äufseres und den Schmelzpunkt hinlänglich als Atropingoldchlorid gekennzeichnet.

Die in beträchtlicher Menge gewonnenen Blättchen waren als Hyoscyamingoldchlorid anzusprechen. Aufser den oben angeführten Eigenschaften bestätigte dies auch die Bestimmung des Goldgehaltes, welche ich davon ausführte.

Hierbei lieferte das bei 100° getrocknete Hyoscyamingoldchlorid der Frühjahrsblätter folgende Daten:

I. 0,2710 g Substanz lieferten 0,0843 g Au.
II. 0,2035 g „ „ 0,0634 g „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,13	31,16 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Die Resultate des aus den Herbstblättern isolierten Hyoscyamingoldsalzes sind folgende:

I. 0,2086 g Substanz lieferten 0,0649 g Au.
II. 0,2744 g „ „ 0,0857 g „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$
31,11	31,25 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Frühjahrs- wie Herbstblätter der *Atropa Belladonna* enthalten mithin hauptsächlich Hyoscyamin neben geringen Mengen präexistierenden Atropins.

Nach O. Hesse (Annalen d. Chem. 261, 106) enthält das Kraut der kultivierten Belladonna fast ausschliefslich Atropin, wogegen letzteres unmittelbar etwas weniger rein aus den Blättern der wildwachsenden Belladonna resultierte.

C. Siebert (Inauguraldissertation, Erlangen 1889) fand dagegen bei der Untersuchung frischer, im botanischen Garten zu Marburg kultivierter Belladonnablätter, welche derselbe auf Veranlassung von Herrn Professor E. Schmidt ausführte, nur geringe Mengen von Atropin neben gröfseren Mengen von Hyoscyamin. Es scheint somit der Atropingehalt gerade in den Belladonnablättern grofsen Schwankungen unterworfen zu sein.

b) Über die reifen Früchte der wildwachsenden schwarzen Belladonna.

Von vollständig reifen, tiefschwarzen Beeren der wildwachsenden *Atropa Belladonna* verarbeitete ich 1 kg behufs qualitativer Bestimmung

der in denselben enthaltenen Alkaloide. Beim Extrahieren der zerquetschten Früchte mit essigsäurehaltigem Alkohol von 90 Proz. resultierte ein braungefärbter Auszug, welcher beim Stehen an der Luft die beim Extrahieren eingebüfste, dem Beerensaft eigene, schön violettrote Färbung wieder annahm.

Die in der bisherigen Weise aus dem von Alkohol befreiten Extrakt erhaltene ätherische Alkaloidlösung zeigte eine blaugrünliche Fluroescenz. Da beim Versetzen einiger Tropfen der salzsauren wässerigen Alkaloidlösung mit Goldchloridlösung eine vollständige Reduktion eintrat, schüttelte ich erstere zur weiteren Reinigung, nach dem Übersättigen mit Ammoniak, nochmals sofort mit Äther aus und erhielt hiernach eine nur noch weingelbgefärbte Lösung.

Durch partielle Fällung mit Goldchlorid entstand bei dem ersten und zweiten Zusatz von Goldlösung zunächst ein gelber, flockiger Niederschlag, der sich jedoch sehr bald zu einer rotbraunen, zähen Harzmasse zusammenballte. Bei der dritten Fällung blieb der in grofsen gelben Flocken ausgeschiedene Niederschlag unverändert. Alle drei Fällungen verhielten sich beim Umkrystallisieren insofern gleich, als sie unter heifsem Wasser ölig zusammen schmolzen und infolgedessen ziemlich schwer in Lösung gingen. Der Niederschlag der dritten Fällung war ganz löslich, während bei den beiden ersteren eine kleine Menge reduzierten Goldes, sowie etwas Harz zurückblieb.

Aus sämtlichen Fällungen, ebenso wie aus den Mutterlaugen, schieden sich nur die zwischen 136 und 138° C. schmelzenden, glanzlosen, gelbweifsen, warzenförmigen Aggregate des Atropingoldchlorids aus. Die davon ausgeführten Goldbestimmungen gaben folgende Zahlen:

I. 0,1572 g Substanz lieferten 0,0496 g Gold.
II. 0,1740 g „ „ 0,0545 g „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,55	31,32 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Durch die erwähnten Eigenschaften und die Resultate der ausgeführten Goldbestimmungen waren die erhaltenen Golddoppelverbindungen zur Genüge als die des Atropins gekennzeichnet.

Hiernach besteht der Gesamtbasengehalt der reifen Beeren der wildwachsenden Belladonna nur aus präformiertem Atropin; Hyoscyamin vermochte ich in demselben nicht nachzuweisen.

Bei der oben erwähnten dritten Fällung mit Goldchlorid machte ich jedoch die bemerkenswerte Beobachtung, dafs der Niederschlag nicht zusammenballte, obwohl er nur aus Atropingoldchlorid bestand. Diese Erscheinung dürfte dadurch eine Erklärung finden, dafs durch die vorhergegangenen Fällungen die das Zusammenballen des Niederschlags bedingenden harzartigen Bestandteile der Alkaloidlösung vollständig entfernt worden waren.

Quantitative Bestimmungen des in den reifen Früchten enthaltenen Alkaloids habe ich vorläufig nicht ausgeführt, jedoch soll das Versäumte in diesem Herbst nachgeholt werden. Aus früher von Günther[1] angestellten Versuchen erfahren wir, dafs die Früchte die an Alkaloid reichsten Teile der Belladonnapflanze sind, indem Günther in unreifen Früchten einen Prozentgehalt von 0,955, in reifen einen solchen von 0,805 fand.

c) Über die unreifen Früchte der wildwachsenden *Atropa Belladonna nigra.*

Nachdem sich der Gesamtalkaloidgehalt reifer Beeren der wildwachsenden *Atropa Belladonna* als nur aus präformiertem Atropin bestehend erwiesen hatte, untersuchte ich im folgenden Jahre unreife, wildgewachsene Beeren desselben Standortes, um zu konstatieren, ob mit der Fruchtreife gleichzeitig eine molekulare Umlagerung der in den Beeren enthaltenen Basen vor sich geht.

Zu diesem Zwecke extrahierte ich aus 500 g noch vollständig unreifer, grüner Früchte in der oben angegebenen Weise die Alkaloide und fällte die weingelb aussehende, salzsaure, wässerige Lösung derselben mit Goldchlorid. Hierbei trat ein Zusammenballen des sich bildenden Golddoppelsalzes nur in sehr geringem Mafse ein, indem der gröfste Teil der ersten und der weiteren Fällung sich in Flocken abschied. Das durch Umkrystallisieren aus salzsaurem Wasser gereinigte Doppelsalz der ersten Fällung schmolz bei 148° und war hiernach als ein Gemisch aus Atropin- und Hyoscyamingoldsalz anzusehen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren erzielte ich, wie auch aus dem Goldsalze der weiteren Fällung, schön ausgebildete, glänzende Blättchen von Hyoscyamingoldsalz, deren Schmelzpunkt bei 158° lag. Eine davon ausgeführte Goldbestimmung führte zu folgendem Resultate:

---

[1] Chem. Centralbl. 1870, 679.

0,1925 g Substanz lieferten 0,0603 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,32 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Obgleich ich also direkt nur Hyoscyamingoldsalz zu isolieren vermochte, dürften doch geringe Mengen von Atropinsalz in der ersten Fällung enthalten gewesen sein, die einerseits das teilweise Zusammenballen des Goldsalzes verursachten, andererseits den Schmelzpunkt auf 148° herabdrückten.

Aus den letzten Mutterlaugen erhielt ich bei 136° schmelzendes Atropingoldchlorid, welches jedoch, nach den früheren Erfahrungen, wenigstens zum Teil, aus ursprünglich vorhandenem Hyoscyamin entstanden sein dürfte. Aus den vorstehenden Resultaten geht somit hervor, dafs die Fruchtreife von grofsem Einflufs auf den Alkaloidgehalt ist. Während ich in den unreifen Früchten im wesentlichen nur das Vorhandensein von Hyoscyamin konstatieren konnte, enthielten die vollständig reifen Früchte dagegen nur Atropin.

Bei dem Reifungsprozesse der wildwachsenden Belladonnafrüchte geht somit das Hyoscyamin vollständig in Atropin über.

d) Über die reifen Früchte der kultivierten *Atropa Belladonna nigra.*

Das alleinige Vorkommen von Atropin in den reifen Beeren der wildwachsenden Tollkirsche gab mir Veranlassung, auch die reifen Früchte kultivierter Pflanzen auf ihren Alkaloidgehalt zu untersuchen.

Die Gewinnung der Basen geschah in der oben angegebenen Weise.

Bei der Behandlung der hierbei gewonnenen salzsauren Alkaloidlösung mit Goldchlorid trat anfangs eine, zu einem braunen Harze sich vereinigende Fällung ein, welche sich nach dem Umkrystallisieren aus salzsaurem Wasser als aus Atropingoldchlorid bestehend ergab.

Es lieferte das bei 100° getrocknete Doppelsalz folgenden Prozentgehalt an Gold:

0,1200 g Substanz lieferten 0,0374 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,16 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Hingegen bestand das Golddoppelsalz der weiteren Fällung aus Hyoscyamingoldchlorid, denn es schmolz bei 158° und führte bei einer Goldbestimmung zu folgenden Zahlen:

0,2701 g Substanz lieferten 0,0839 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,05 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Es liefs sich also in den reifen kultivierten Früchten der schwarzen Tollkirsche neben viel Atropin auch Hyoscyamin nachweisen, so dafs hier bei dem Reifungsprozesse, abweichend von den wildwachsenden Pflanzen, anscheinend nur eine teilweise Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin stattgefunden hat.

V. Über *Atropa Belladonna var. lutea.*

Meine Untersuchungen erstreckten sich hier auf die im Herbst gesammelten Blätter, sowie die reifen Früchte der im botanischen Garten zu Marburg kultivierten gelbfrüchtigen Tollkirsche, für deren gütige Überlassung ich Herrn Professor Dr. Goebel auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

a) Blätter.

Nachdem ich aus diesen Belladonnablättern in der oben beschriebenen Weise die Basen isoliert hatte, wurden dieselben in salzsaurer Lösung ebenfalls mit Goldchlorid partiell gefällt.

Die drei ersten, nicht aber die zwei weiteren Niederschläge vereinigten sich beim Umrühren zu einer rotbraunen Masse, welche sich bis auf wenig Harz und reduziertes Gold in heifsem Wasser löste. Die Eigenschaften, welche die aus diesen Fällungen erhaltenen Golddoppelsalze zeigten, wiesen auf einen Gehalt an Hyoscyamin und präexistierendem Atropin hin, jedoch war letzteres im Vergleich zu ersterem nur in verhältnismäfsig geringer Menge vorhanden.

Die Goldbestimmungen, welche ich von dem bei 158 bis 159° C. schmelzenden Hyoscyamingolddoppelsalze ausführte, ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1962 g Substanz lieferten 0,0610 g Gold.
II. 0,2657 g „ „ 0,0827 g „
III. 0,2739 g „ „ 0,0853 g „

Gefunden:			Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
I.	II.	III.	
31,09	31,13	31,14 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Die Blätter der schwarz- und der gelbfrüchtigen *Atropa Belladonna* enthalten somit Hyoscyamin und Atropin, jedoch letzteres nur in kleinen Mengen.

b) Früchte.

Als Untersuchungsmaterial standen mir 750 g der vollständig reifen gelben Beeren der *Atropa Belladonna var. lutea* zur Verfügung. Die Gewinnung der hierin enthaltenen Basen geschah in derselben Weise wie bei der Untersuchung der schwarzen Tollkirschbeeren (p. 511).

Die hierbei resultierende braungefärbte salzsaure Alkaloidlösung schied auf Zusatz von Goldchloridlösung eine sich rasch zusammenballende, rotbraune Harzmasse ab, welche sich beim Behandeln mit heifsem, salzsaurem Wasser wie Atropingoldsalz verhielt, indem sie sich unter vorherigem Schmelzen und Aufsteigen zur Oberfläche darin nur schwer auflöste. Nach dem Filtrieren der erzielten Lösung trat sofort starke Trübung ein, hierauf bildete sich an der Oberfläche ein öliges, gelbes Häutchen, welches beim vollständigen Erkalten zum Teil krystallinisch erstarrte. Zur weiteren Charakterisierung dieses Golddoppelsalzes krystallisierte ich dasselbe aus salzsaurem Wasser um und erhielt hierbei ein aus glänzenden, durchsichtigen Blättchen bestehendes Goldsalz, welches bei 110 bis 111° schmolz und diesen Schmelzpunkt auch durch zweimaliges Umkrystallisieren nicht veränderte.

Einem Goldsalz von so niedrigem Schmelzpunkt bin ich im Verlauf meiner Untersuchungen nicht wieder begegnet. Leider verhinderte die geringe Menge, welche ich von diesem Goldsalz erhielt, die nähere Untersuchung desselben, so dafs ich mich daher darauf beschränken mufs, die Vermutung auszusprechen, dafs ich es mit dem Goldsalz des in jüngster Zeit von O. Hesse[1] in der Tollkirschwurzel aufgefundenen Atropamins zu thun hatte.

Genannter Forscher teilt ferner mit, dafs das Atropamin, ebenso wie das Hyoscin kein ständiger Bestandteil der Belladonna sei, indem er es in kultivierter Belladonna, sowie in den Blättern der wildwachsenden Pflanze nicht habe finden können, während die Wurzeln der wildgewachsenen Belladonna in der Regel nur Spuren von Atropamin enthielten. Nach den Mitteilungen von Hesse (l. c.) krystallisiert das der Formel $C_{17}H_{21}NO_2$, $AuCl_4H$ entsprechende Golddoppelsalz des Atropamins in kleinen, glänzenden Blättchen, die bei 112° schmelzen.

Abgesehen von diesem, nur in ganz geringer Menge vorhandenen Golddoppelsalze ergab sich der Gesamtalkaloidgehalt auch der gelben Belladonnafrüchte als aus Atropin bestehend. Es gelang mir aus der

[1] Annalen d. Chem. 261, 94.

ersten Fällung nach zweimaligem, aus denen der weiteren Fällungen schon nach einmaligem Umkrystallisieren gut ausgebildete, charakteristische Aggregate von Atropingoldchlorid zu gewinnen. Dieselben schmolzen bei 136 bis 138° und ergaben bei den davon ausgeführten Goldbestimmungen folgende Zahlen:

I. 0,2519 g Substanz lieferten 0,0788 g Au.
II. 0,2113 g „ „ 0,0660 g Au.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$
31,28	31,24 Proz.	31,23 Proz. Au.

Das Resultat der Untersuchung der Früchte der gelben Tollkirschen läfst sich somit dahin zusammenfassen, dafs dieselben, ebenso wie die schwarzen, wildgewachsenen Beeren von den drei isomeren Mydriaticis nur Atropin enthalten. In ersteren kommt jedoch aufserdem noch eine geringe Menge eines Alkaloides vor, welches vermutlich mit dem Atropamin Hesse's identisch ist, eine Base, die ich aus den schwarzen Früchten nicht zu isolieren vermochte.

VI. Über die Alkaloide des Stechapfelsamens.

Geiger und Hesse[1] isolierten zuerst aus dem Stechapfelsamen ein mit dem Atropin gleich zusammengesetztes Alkaloid, welchem sie den Namen Daturin beilegten. Die Existenz des Daturins wurde von Soubeiran,[2] Ehrhardt und Poehl[3] zwar bestätigt, jedoch stellten die Untersuchungen von E. Schmidt[4] und A. Ladenburg[5] fest, dafs dasselbe kein chemisches Individuum, sondern nur ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin ist. Während nach Angaben von E. Schmidt das Rohdaturin im wesentlichen aus Atropin besteht, setzt sich letzteres nach Ladenburg fast nur aus Hyoscyamin zusammen. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs habe ich, im Anschlufs an die vorstehenden Untersuchungen, auch den Stechapfelsamen einer erneuten Prüfung unterworfen.

1 kg frischer, sowie $^1/_2$ kg alter, getrockneter Stechapfelsamen behandelte ich zu diesem Zwecke, nach dem Zermahlen, ohne Rücksicht

[1] Annalen d. Chemie 7, p. 272.
[2] Neues Handwörterb. d. Chemie v. Fehling I, p. 901.
[3] Archiv d. Pharmacie 7, p. 74.
[4] Annalen d. Chemie 208, p. 196.
[5] Annalen d. Chemie 206, p. 279.

auf den grofsen Ölgehalt zu nehmen, mit Alkohol von 90 Proz., der zuvor mit Essigsäure angesäuert war. Die hierdurch erzielten, sehr stark fluorescierenden alkoholischen Auszüge schieden nach dem Abdampfen ziemlich viel fettes Öl ab. Zur möglichst vollständigen Entfernung dieses Öles versetzte ich die trübe Alkaloidlösung mit einem gleichen Volumen Wasser, verjagte sodann den noch vorhandenen Alkohol und setzte alsdann die Mischung an einen kühlen Ort, um auf diese Weise eine weitere Abscheidung von fettem Öl zu bewirken. Das mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzte Filtrat wurde schliefslich mit Äther ausgeschüttelt. Die beim Aufnehmen des Ätherrückstandes mit salzsäurehaltigem Wasser abgeschiedenen Harzmassen trennte ich durch Filtration von der Alkaloidlösung und fällte letztere partiell mit Goldchlorid.

Beide Alkaloidlösungen lieferten bei den ersten Fällungen dunkler, bei den weiteren Fällungen heller gefärbte Niederschläge, die sich stets zu harzartigen Massen vereinigten.

Durch Umkrystallisieren erhielt ich in beiden Fällen zunächst wenig glänzende, zwischen 140 und 156° schmelzende, rosettenartig gruppierte Krystalle. Da in diesen Krystallen offenbar ein Gemisch von Atropin- und Hyoscyamingoldchlorid vorlag, so suchte ich die leichter löslichen Anteile durch partielle Lösung zu trennen. Neben geringen Quantitäten eines Doppelsalzes, welches nach seinen Eigenschaften aus reinem Atropingoldchlorid bestand, konnte ich hierbei durch oftmaliges Umkrystallisieren die bei 158 bis 160° C. schmelzenden, moosartig verzweigten, glänzenden Blättchen des Hyoscyamingoldchlorids isolieren, und zwar aus frischen und aus älteren Samen in etwa gleichen Mengen.

Bei einer Goldbestimmung der aus den getrockneten Samen erhaltenen Krystalle lieferten 0,2127 g beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0663 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
31,17 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Ebenso erwiesen sich die aus den frischen Samen erhaltenen, bei 158 bis 160° schmelzenden Krystalle als Hyoscyamingoldchlorid, da die von denselben ausgeführten Analysen die folgenden Zahlen ergaben:

I. 0,3504 g Substanz lieferten 0,1096 g Gold
II. 0,0595 g „ „ 0,0186 g „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,27 Proz.	31,26 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Aus den letzten Mutterlaugen obiger Golddoppelsalze schieden sich nach längerem Stehen gut ausgebildete Atropingoldsalzaggregate ab. Nach den früher gemachten Erfahrungen (s. I und II) mufs ich jedoch annehmen, dafs dieses Atropin in den Samen von *Datura Stramonium* nicht präexistierte, sondern erst durch molekulare Umlagerung aus dem Hyoscyamin hervorgegangen war.

Bis auf eine, im folgenden erwähnte Beobachtung stimmte die Alkaloidlösung frischer wie alter Samen bei der Behandlung mit Goldchlorid überein.

Beim Umkrystallisieren des dritten Niederschlags, welchen ich bei der partiellen Fällung der frischen Samen erhalten, schieden sich neben den gut ausgebildeten glänzenden Hyoscyamingoldsalzblättchen noch durchsichtige Nadeln aus, welche bei 190° C. schmolzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich letztere in kleinen, kaum erkennbaren Prismen, sowie in besser ausgebildeten, glänzenden, kammartig geränderten, breiten Nadeln, welche in ihrem Äufsern und in ihrem Verhalten durchaus dem Goldsalz des von E. Schmidt in der Wurzel von *Scopolia atropoides,* den Blättern von *Duboisia myoporoïdes* und im Samen von *Hyoscyamus niger* entdeckten Skopolamins glichen. Leider war die Ausbeute an diesem Golddoppelsalze eine so geringe, dafs von einer weiteren Untersuchung desselben abgesehen werden mufste. Dafs jedoch das Skopolamin thatsächtich im Stechapfelsamen vorkommt, konnte ich durch weitere Untersuchung eines Präparates erweisen, welches mir als *„Hyoscinum hydrojodicum“* aus Stechapfelsamen von Herrn Professor E. Schmidt übermittelt worden war.

Von diesem sogenannten Hyoscinhydrojodid trocknete ich 1 g bei 100°. Der Gewichtsverlust betrug jedoch nur 0,47 und bei einer zweiten Bestimmung 0,48 Proz. Da 1 Molekül Wasser etwa 4 Proz. betragen würde, so ergiebt sich aus den obigen Wasserbestimmungen, dafs das vorliegende Salz frei von Krystallwasser ist.

Von diesem bei 100° getrockneten Salze führte ich eine Jodbestimmung aus. Hierbei lieferten bei der Fällung mit Silbernitrat:

0,4647 g Substanz 0,2545 g Jodsilber, entsprechend einem Gehalte von 0,1375 Jod = 29,58 Proz. Jod.

Es berechnet sich

für Hyoscinhydrojodid:	für Skopolaminhydrojodid:
$C_{17}H_{23}NO_3$, HJ = 30,45 Proz. Jod.	$C_{17}H_{21}NO_4$, HJ = 29,46 Proz. Jod.

Aus dem gefundenen Jodgehalt von 29,58 Proz. kann hier wohl eher auf das Vorliegen von Skopolamin als von Hyoscin geschlossen werden.

Das aus diesem Hydrojodid nach der Umsetzung mit Chlorsilber dargestellte Golddoppelsalz krystallisierte in glänzenden, langen, flachen Nadeln, die an den Rändern charakteristische kamm- oder sägeförmige Gestalt zeigten. Dieses Golddoppelsalz stimmte in seiner Form und in der Art der Abscheidung genau mit dem Skopolamingoldchlorid anderer Provenienz überein, welches mir von Herrn Professor E. Schmidt zum Vergleich zur Verfügung gestellt wurde. Der Schmelzpunkt des aus Daturasamen isolierten Skopolamingoldchlorids lag bei 208°. Eine davon ausgeführte Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2104 g Substanz lieferten 0,0648 g Gold.
Gefunden: 30,79 Proz. Au.

Berechnet für Hyoscingoldchlorid,	Berechnet für Skopolamingoldchlorid,
$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:	$C_{17}H_{21}NO_4$, HCl + $AuCl_3$:
31,23 Proz. Au.	30,57 Proz. Au.

Die vorstehenden Untersuchungen der Stechapfelsamen ergeben mithin, dafs frische sowohl wie alte *Semen Stramonii* im wesentlichen Hyoscyamin neben sehr kleinen Mengen präexistierenden Atropins und Skopolamins enthalten.

VII. Über *Scopolia atropoides.*

Als Untersuchungsmaterial erhielt ich durch Vermittelung von Herrn Professor E. Schmidt ein von Herrn J. C. Bender bei der Gewinnung der Scopoliabasen dargestelltes trockenes Alkaloid, welches aus einer mit Soda versetzten Lösung von Rohalkaloiden beim Ausschütteln mit Äther als schwer und zuletzt löslicher Anteil resultiert hatte. Dieses Rohalkaloid war in salzsäurehaltigem Wasser vollständig löslich. Auf Zusatz von Goldchlorid im Überschufs entstand in dieser Lösung ein gelber, pulveriger Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit suspendiert blieb. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren desselben aus mit Salzsäure versetztem Wasser erhielt ich bei 157 bis 159° C. schmelzende glänzende Blättchen, von welchen ich nach dem Trocknen bei 100° folgende Goldbestimmungen ausführte:

I. 0,2490 g Substanz lieferten 0,0783 g Gold.
II. 0,0938 g „ „ 0,0293 g „

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$:
31,45	31,24 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Nach der Krystallform, dem Schmelzpunkte und dem Goldgehalte bestehen diese Krystalle somit aus Hyoscyamingoldchlorid.

Aus den Mutterlaugen schieden sich geringe Mengen von Aggregaten des Atropingoldchlorids, sowie ein ebenfalls sehr kleines Quantum glänzender Prismen, welche in ihrem Äufseren an das Skopolamingoldchlorid erinnerten, aus.

VIII. Über die Bestandteile der Blätter von *Solanum tuberosum*.

Nachdem C. Siebert im hiesigen Laboratorium bereits in *Solanum nigrum*, sowie in *Lycium barbarum* pupillenerweiternde Verbindungen auf physiologischem Wege aufgefunden hatte, richtete ich mein Augenmerk auf den Nachweis mydriatisch wirkender Körper in den Blättern unserer Kartoffelpflanze.

Zur Feststellung, ob in genannten Pflanzenteilen überhaupt derartige Alkaloide vorhanden sind, schüttelte ich ein mit Ammoniak alkalisch gemachtes alkoholisches Kartoffelblätterextrakt mit Äther aus, verdunstete letzteren und nahm den Rückstand mit Wasser auf. Einige Tropfen dieser wässerigen, filtrierten Flüssigkeit bewirkten, in das Auge einer Katze gebracht, eine mehrere Stunden anhaltende Mydriasis.

Aus diesem Ergebnis konnte ich schliefsen, dafs in den Blättern von *Solanum tuberosum* mydriatisch wirkende Stoffe vorhanden sind. Ich unterwarf daher eine gröfsere Menge dieser Blätter der Untersuchung. Zuvor aber suchte ich die zweckmäfsigste Methode kennen zu lernen, nach welcher in diesem Falle die Isolierung der jedenfalls nur in sehr geringer Menge vorhandenen mydriatisch wirkenden Stoffe bewirkt werden konnte. In dieser Absicht stellte ich folgende vier Versuche an. Je 250 g der pulverisierten Blätter wurden

1. mit Kalkbrei,
2. mit 10proz., alkoholischer Ammoniaklösung,
3. mit 10proz. Kalilauge

gemischt und nach einstündigem Stehen im Soxhlet'schen Apparat direkt mit Äther extrahiert.

Die vierte Probe digerierte ich mit Alkohol, dem eine geringe Menge Essigsäure zugesetzt war, mehrere Tage, filtrierte die Tinktur, verjagte den Alkohol, machte das Extrakt mit Ammoniak alkalisch und schüttelte es mit Äther aus.

Die nach dem Abdestillieren des Äthers bei allen vier Versuchen verbleibenden Rückstände wurden mit je einem Kubikcentimeter Wasser aufgenommen und die so erhaltenen, filtrierten Flüssigkeiten einer physiologischen Prüfung unterworfen. Die nach 2 und 3 erhaltene Lösung zeigte keine pupillenerweiternde Wirkung, die nach 1 gewonnene verursachte nur eine schwache, dagegen die nach der vierten Methode bereitete Lösung eine starke Mydriasis, welche während eines Tages bestehen blieb.

Nach diesen Beobachtungen wurde der unter 4 skizzierte Weg bei der weiteren Untersuchung der Kartoffelblätter eingeschlagen.

Als Untersuchungsmaterial verwendete ich 20 kg frischer Blätter, welche von der blühenden Pflanze gesammelt waren. Dieselben wurden getrocknet, in ein mittelfeines Pulver verwandelt und zweimal mit Alkohol von 90 Proz. ausgezogen, welchen ich mit etwas Essigsäure versetzt hatte.

Die auf diese Weise erhaltenen Auszüge befreite ich durch Destillation von dem Alkohol, filtrierte den Rückstand von dem in grofser Menge abgeschiedenen Chlorophyll ab und dampfte das Filtrat, nach Zusatz von etwas Salzsäure, bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols ein. Das rückständige Extrakt wurde zunächst auf die mydriatisch wirkenden Alkaloide und sodann auf Betaïn und Cholin geprüft.

a) Mydriatica.

Das braunschwarze, dickflüssige Extrakt wurde stark ammoniakalisch gemacht und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand wurde behufs weiterer Reinigung in wenig Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, gelöst und die Flüssigkeit von dem harzigen chlorophyllhaltigen Rückstand abfiltriert.

Von der Annahme ausgehend, dafs in dem Filtrat eins der bekannten drei isomeren Mydriatica enthalten sei, versuchte ich dasselbe als Golddoppelsalz zu isolieren. Ich versetzte zu diesem Zwecke eine geringe Menge des alkaloidhaltigen Filtrates mit Goldchlorid, wodurch ein gelber Niederschlag entstand, der jedoch unter gleichzeitiger Braunfärbung eine baldige Reduktion erlitt. Aus dem Filtrate dieses Niederschlags sowie

aus der Lösung des letzteren in salzsaurem Wasser schieden sich trotz wiederholten Abfiltrierens der abgeschiedenen braunen Massen und des reduzierten Goldes immer wieder neue Mengen Gold ab. Ich suchte deshalb das Alkaloid von dem reduzierend wirkenden Körper zu trennen und verfuhr hierbei in der Weise, dafs ich aus den vereinigten Lösungen alles Gold mit Schwefelwasserstoff entfernte, die vom Schwefelgold abfiltrierte, eingedampfte Lösung ammoniakalisch machte und dieselbe wiederum mit Äther ausschüttelte. Den Äther destillierte ich ab, nahm den Rückstand mit wenig salzsaurem Wasser auf und setzte dieser Lösung abermals Goldchlorid zu. Allein auch jetzt noch trat eine starke Reduktion ein, so dafs ich mich gezwungen sah, die direkte Behandlung der alkaloidhaltigen Flüssigkeit mit Goldchlorid aufzugeben.

Es galt nun zunächst, einen Weg ausfindig zu machen, welcher es gestattete, die Alkaloide von dem reduzierend wirkenden Körper zu trennen. Die betreffenden Vorversuche zeigten, dafs dieser Zweck am besten durch Ausfällung der vorhandenen Alkaloide durch Quecksilberjodidjodkaliumlösung erreicht werden konnte.

Bei der Behandlung der salzsauren Kartoffelblätter-Rohalkaloidlösung mit Quecksilberjodidjodkaliumlösung entstand sofort ein gelbweifser Niederschlag, der jedoch sehr bald zu einem kastanienbraunen Harz zusammenflofs. Letzteres wurde in salzsaurem Wasser gelöst und di[illegible]ung von Quecksilber und Jod mit Schwefelwasserstoff, bezüglich mit Chlorsilber befreit.

Beim Versetzen der so gereinigten, immer noch bräunlich gefärbten Lösung mit Goldchlorid entstand sofort ein weifsgelber Niederschlag, der sich jedoch nach einigem Stehen bräunte. Derselbe löste sich in mit Salzsäure versetztem Wasser, unter Zurücklassung geringer Mengen reduzierten Goldes, auf. In der Mutterlauge entstand auf Zusatz von mehr Goldchlorid keine weitere Fällung. Aus den beiden, stark süfslich-narkotisch riechenden, Golddoppelsalz haltigen Lösungen schieden sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure, neben reduziertem Gold, gelbe, ölig-harzartige Tropfen ab. Letztere löste ich in Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und überliefs diese Lösung der freiwilligen Verdunstung.

Nach längerem Stehen hatten sich sowohl aus letzterer Lösung, wie aus den von den öligen Tropfen befreiten Lösungen runde, warzenförmige, durchsichtige Aggregate (α) mit einem gelben Mittelpunkt, meist an der Oberfläche, abgeschieden, welche getrocknet ein rein gelbes Pulver

lieferten. Beim Bestimmen ihres Schmelzpunktes verloren sie schon bei 140° C. ihre gelbe Farbe, während sie erst bei 180° C. vollständig schmolzen. Durch längeres Stehenlassen obiger Lösungen resultierte eine weitere kleine Menge obiger Aggregate, welche sich beim Umkrystallisieren in keulenförmige, gelbe, durchsichtige Krystalle verwandelten. Der Schmelpunkt derselben lag jetzt bei 185° C.

Neben diesen fast durchsichtigen Aggregaten schieden sich auch durchaus an Atropingolddoppelsalz erinnernde, sehr kleine, hellgelbe Knöpfchen ab, welche schon bei 128° C. schmolzen. Um über die Natur dieser Goldsalze einen weiteren Anhalt zu gewinnen, führte ich mit der von Gold befreiten Verbindung die Vitali'sche Reaktion aus, wobei jedoch nur eine schwachbläuliche Farbe eintrat. Den Rest des von Gold befreiten Doppelsalzes verwandte ich zu einer Prüfung auf mydriatische Wirkung. Zu diesem Zwecke befreite ich die salzsaure Lösung durch längeres Stehen über Ätzkalk von dem Überschufs an freier Chlorwasserstoffsäure und löste den Rückstand in wenig Wasser. Die physiologische Untersuchung dieser Flüssigkeit ergab in der That eine, wenn auch nur schwache, mydriatische Wirkung. Hierdurch, sowie durch die direkte Prüfung der Blätterauszüge war also die Gegenwart eines pupillenerweiternden Körpers in den Blättern von *Solanum tuberosum* dargethan. Die geringe Ausbeute, welche auch bei einem zweiten Versuche an Golddoppelsalz aus 100 kg Kartoffelblättern resultierte, verhinderte jedoch vorläufig die Feststellung der chemischen Natur dieser Alkaloide.

Herr Dr. Eme Groenewold hat mich bei Anstellung der physiologischen Untersuchungen in freundlichster Weise unterstützt, und sei es mir gestattet, demselben auch an dieser Stelle für seine Mühewaltung zu danken.

b) Betaïn.

Zur Isolierung des Betaïns behandelte ich das mit Äther aus geschüttelte Extrakt der Kartoffelblätter nach den Angaben v. Husemann und Marmé[1] in folgender Weise:

Das in viel Wasser gelöste Extrakt wurde mit Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und diese Lösung nach dem Verjagen des letzteren bei Gegenwart einer genügenden Menge Schwefelsäure mit Phosphorwolframsäure im Überschufs versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit

[1] Annalen d. Chem. 1862 u. 63, 2, 383.

schwefelsäurehaltigem Wasser mit Calciumkarbonat eingetrocknet und die pulverisierte Masse alsdann mit Alkohol ausgekocht. Der nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende braune, sirupartige Rückstand, dessen salzsaure Lösung anfangs auf Goldchlorid stark reduzierend wirkte, lieferte nach längerem Stehen im Exsiccator nur verschwindend kleine Mengen gelber Nadeln, wie sie das Betaïn mit Goldchlorid zu geben pflegt. Zur Entfernung der gleichzeitig ausgeschiedenen anorganischen Salze extrahierte ich die gesamte Krystallmasse mit Alkohol und nahm den beim Abdampfen des Alkohols gebliebenen Rückstand von neuem mit Wasser auf. Da die durch Verdunsten dieser Lösung erhaltene Ausbeute nicht einmal zur Schmelzpunktbestimmung genügte, versuchte ich das Betaïn auf andere Weise zu isolieren.

Um eine Methode zu finden, welche eine direkte Gewinnung des Betaïns aus den betreffenden Pflanzenteilen ermöglichte, stellte ich zunächst an *Lycium barbarum*, der Pflanze, aus deren Extrakt Husemann und Marmé (l. c.) das Betaïn zuerst isolierten, Versuche an. Zu diesem Zwecke durchfeuchtete ich ein gröfseres Quantum des getrockneten Pflanzenpulvers mit 10 proz. alkoholischer Ammoniaklösung und extrahierte dasselbe alsdann, nach mehrstündigem Stehen in verschlossenem Gefäfse, im Percolator mit Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt und durch Filtration von den reichlichen Mengen Chlorophyll getrennt. Das so erzielte Liquidum reduzierte das anfangs zugesetzte Goldchlorid unter Abscheidung von harzartigen Massen. Aus der mit mehr Goldchlorid versetzten Lösung erhielt ich jedoch, nachdem die reduzierenden Körper wirkungslos geworden waren, nach vollständigem Verdunsten im Exsiccator, eine, teils aus gelben Nadeln, teils aus anorganischen Salzen bestehende krystallinische Abscheidung. Zur Entfernung der letzteren zog ich die Krystallmasse mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung des Goldsalzes wurde durch Filtrieren von den nicht gelösten anorganischen Salzen getrennt und bei mäfsiger Wärme eingeengt. Da auf diese Weise jedoch keine gut ausgebildeten Krystalle erhalten werden konnten, dampfte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne ein und nahm den Rückstand von neuem mit salzsaurem Wasser auf. Aus dieser wässerigen Lösung schieden sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure schön ausgebildete, gelbe, nadelförmige Krystalle ab. Auch beim weiteren Verdunsten der Mutterlaugen im Exsiccator resultierte eine weitere Quantität von Krystallen, welche

ebenfalls die Form kleiner gelber Nadeln hatten. Der Schmelzpunkt der zuerst und aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle lag bei 220 bis 222° C., und zwar schmolz das Salz unter Aufschäumen.

Eine davon ausgeführte Goldbestimmung ergab folgende Zahlen:
0,1579 g Substanz lieferten 0,0675 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2HCl + AuCl_3$:
42,74 Proz.	43,00 Proz. Au.

Es war mir also gelungen, auf einfache und leichte Weise Betaïn aus *Lycium barbarum* zu isolieren.

Nachdem bei diesem Vorversuche ein so günstiges Resultat erzielt worden war, schlug ich zum Nachweis des Betaïns in den Kartoffelblättern denselben Weg ein. Das Verhalten der hierbei gewonnenen Auszüge entsprach vollkommen dem oben für *Lycium barbarum* beschriebenen. Die schliefslich erhaltenen gelben Nadeln des Golddoppelsalzes schmolzen bei 218° C. Eine mit konzentrierter Kalilauge versetzte Portion derselben liefs beim Erwärmen einen deutlichen Geruch nach Trimethylamin erkennen. Es war somit das Vorhandensein kleiner Mengen von Betaïn auch in den Blättern von *Solanum tuberosum* nachgewiesen.

c) Cholin.

Das Filtrat von dem durch Phosphorwolframsäure abgeschiedenen Niederschlage wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, die ausgeschiedenen Salze durch Filtration beseitigt und die so erhaltene konzentrierte Lösung mit gesättigter Quecksilberjodidjodkaliumlösung, nach den Angaben von R. Böhm,[1] in geringem Überschufs versetzt Der hierdurch gebildete braune Niederschlag wurde alsdann nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit feuchtem Silberoxyd zerlegt, die geringen Mengen gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat, nach Beseitigung des letzteren, mit Platinchlorid im Überschufs versetzt. In dieser Lösung trat aber selbst nach längerem Stehen im Exsiccator keine Abscheidung von Cholinplatinchlorid ein.

Nachdem dieser Versuch nur von negativem Erfolg gewesen war, suchte ich den eventuellen Nachweis des Cholins in der Weise zu führen, dafs ich eine andere Quantität Kartoffelblätterextrakts zur Spaltung der vorhandenen Lecithine mehrere Stunden lang mit Salzsäure von 25 Proz.

[1] Archiv f. exp. Pathолog. Pharmakol. 19, p. 70.

kochte. Den alsdann von Säure durch Eindampfen befreiten Rückstand extrahierte ich mit absolutem Alkohol und suchte in dieser Lösung das Cholin durch konzentrierte alkoholische Quecksilberchloridlösung zu fällen.

Nach zweitägigem Stehen hatte sich ein schwarzbrauner Niederschlag gebildet, dessen salzsaure Lösung ich mit Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreite. Das Filtrat von Quecksilbersulfid dampfte ich ein, löste den hierbei restierenden gelblichen Sirup wiederum in absolutem Alkohol und versetzte ihn mit alkoholischer Platinchloridlösung. Nach einigem Stehen hatte sich ein schmutzig weifser Bodensatz abgeschieden, den ich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisierte. Allein auch auf diese Weise gelangte ich zu keinem sicheren Resultat, so dafs die Gegenwart des Cholins im Kartoffelblätterextrakt vorläufig nicht mit Bestimmtheit dargethan ist.

Die Resultate vorstehender Untersuchungen sind im folgenden zusammenzufassen: Die Blätter von *Solanum tuberosum* enthalten ein noch näher zu charakterisierendes, mydriatisch wirkendes Alkaloid, sowie kleine Mengen von Betaïn.

IX. Über die Bestandteile von *Lycium barbarum*.

Bei der Untersuchung dieser Pflanze war ich bemüht, die in derselben enthaltenen mydriatisch wirkenden Stoffe näher zu charakterisieren.

Bei der Ausführung der unter No. VIII erörterten Vorversuche fand ich, dafs auch hier durch Alkoholextraktion am kräftigsten wirkende Lösungen erhalten wurden. Ich behandelte deshalb 25 kg frischer, zuvor getrockneter Frühjahrstriebe von *Lycium barbarum* in der auf p. 521 angegebenen Weise. Da die auf diese Weise erhaltene salzsaure Alkaloidlösung auf Goldchlorid ebenfalls stark reduzierend einwirkte, suchte ich die vorhandenen Basen ebenfalls durch Ausfällen in Gestalt ihrer Quecksilberjodiddoppelverbindungen von den reduzierend wirkenden Stoffen zu trennen. Allein auch die aus diesen Doppelsalzen gewonnenen Alkaloidlösungen wirkten auch jetzt noch beim Fällen mit Goldchlorid reduzierend. Sowohl in der Lösung des gelbbraunen flockigen Niederschlages, als auch in der Mutterlauge der letzteren schieden sich neben metallischem Gold nicht krystallinische Flocken, sowie ölartige Tropfen ab. Aus der Lösung dieser ölig-harzigen Massen sowie auch aus ihrer Mutterlauge resultierten nach längerem Stehen, besonders an der Oberfläche, Aggre-

gate, welche mit den aus *Solanum tuberosum* isolierten in Form und Farbe übereinstimmten und bei 191° C. schmolzen.

Neben diesem Golddoppelsalze vermochte ich noch eine sehr geringe Menge kleiner, gelbweifser, kugeliger Knöpfchen aus den letzten, süfslich-narkotisch riechenden Mutterlaugen zu isolieren. Das gelbe, glanzlose Pulver derselben begann schon bei 130° C. sich zu bräunen und schmolz bei 141° C. Die wässerige Lösung der sehr kleinen Menge dieser durch Form und Schmelzpunkt an Atropingoldchlorid erinnernden Golddoppelverbindung zersetzte ich behufs weiterer Charakterisierung mit Schwefelwasserstoff und trocknete das von Goldsulfid befreite Filtrat über Ätzkalk vollständig aus. Mit der einen Hälfte des verbleibenden Rückstandes führte ich die Vitali'sche Reaktion aus, wobei ich jedoch nur eine kaum merkbare Blaufärbung beobachten konnte. Bei der physiologischen Prüfung des anderen Teiles stellte sich heraus, dafs derselbe eine schwach pupillenerweiternde Wirkung ausübte.

X. Über die Bestandteile von *Solanum nigrum*.

Von der Firma Weppen & Lüders, Kräuterhandlung in Blankenburg a. Harz, bezog ich 25 kg der frisch gesammelten Pflanzen, welche mir nach dem Trocknen und Pulverisieren als Untersuchungsmaterial dienten. Auch bei dieser Untersuchung war ich speziell bestrebt, das bereits früher hier nachgewiesene Mydriaticum näher zu charakterisieren.

Ich verfuhr bei der Extraktion des Rohmaterials, wie auf p. 521 angegeben ist, erhielt jedoch hierbei schliefslich nur einen stark braun gefärbten, Goldsalz sofort reduzierenden Auszug. Ich versuchte daher wie bei *Solanum tuberosum* und *Lycium barbarum*, die vorhandenen Basen durch Fällen mittels Quecksilberjodidjodkalium zunächst zu reinigen, um dann die von Quecksilber und Jod befreite Lösung derselben mit Goldchlorid weiter zu behandeln.

Das Verhalten des durch Goldchlorid entstandenen Niederschlages war im wesentlichen das gleiche wie das, welches die aus *Solanum tuberosum* und aus *Lycium barbarum* gewonnenen Fällungen zeigten, auch die Abscheidung reichlicher Mengen von ölig-harzigen Tropfen erfolgte aus den stark narkotisch riechenden Alkaloidlösungen in derselben Weise, wie unter No. VIII und IX beschrieben ist. Nach längerem Stehen der Lösungen erfolgten auch hier Abscheidungen, welche in Form und Aussehen nicht von den unter No. VIIIa beschriebenen abwichen, deren

Schmelzpunkt jedoch bereits bei 172 bis 175° C. lag. Aus den letzten Mutterlaugen endlich isolierte ich noch eine sehr geringe Menge glanzloser, gelbweifser Körnchen, welche bei 125° C. schmolzen.

Da ich gröfsere Mengen obiger, zwischen 172 bis 175° C. schmelzender Goldsalze nicht isolieren konnte, zerlegte ich die erhaltenen, einschliefslich der Mutterlaugen, mit Schwefelwasserstoff und stellte das Filtrat vom Schwefelgold über Ätzkalk, bis es vollständig trocken und alle freie Chlorwasserstoffsäure beseitigt war. Den Rückstand zog ich mit Wasser aus, wobei er sich, bis auf einen kleinen Rest, zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit löste. Einige Tropfen derselben, in das Auge einer Katze gebracht, verursachten schon nach Verlauf von einer halben Stunde eine Erweiterung der Pupille.

Wie aus den unter No. VIII und IX beschriebenen Resultaten, so geht auch aus den hier erzielten hervor, dafs die mydriatisch wirkenden Alkaloide nur in Spuren in den betreffenden Pflanzen enthalten sind. Diese Thatsache fand auch bereits dadurch volle Bestätigung, dafs ein auf 0,5 g reduzierter Gesamtauszug von 250 g Pflanzenpulver nur eine schwache Mydriasis verursachte.

XI. Untersuchung der Blätter von *Nicotiana tabacum.*

Als Rohmaterial hatte ich ungefähr 1 kg Blätter zur Verfügung, welche ich im Herbst von Tabakspflanzen gesammelt hatte, die im botanischen Garten zu Marburg kultiviert waren. Durch Extraktion der zerkleinerten Blätter mit Alkohol, dem eine geringe Menge Essigsäure zugesetzt war, erhielt ich, nach dem Befreien des Auszugs von Alkohol, ein schwarzgrünes Extrakt, welches ich mit salzsäurehaltigem Wasser auszog. Die hierbei erhaltene dunkelbraune Lösung versetzte ich alsdann mit Kalilauge im Überschufs und befreite sie durch Destillation im Wasserdampfstrom von Nikotin. Nachdem keine alkalisch reagierenden Dämpfe mehr übergingen, unterbrach ich die Destillation und neutralisierte den Rückstand mit Salzsäure. Sodann dampfte ich die Flüssigkeit bei mäfsiger Wärme ein und trennte die Mutterlauge von den in grofsen Würfeln abgeschiedenen anorganischen Salzen. Nach dem Freimachen der Basen mit Ammoniak schüttelte ich dieselben mit Äther aus und prüfte den nach dem Verdunsten des Äthers verbleibenden Rückstand auf Mydriatica. Auch hier konnte eine, wenn auch nur schwache Erweiterung der Pupille beobachtet werden.

XII. Über die Bestandteile von *Anisodus luridus*.

Anisodus luridus, eine Solanacee, welche nach De Candolle in Nepal am Himalayagebirge heimisch ist, wurde bereits von C. Siebert (Archiv d. Pharm. 1890, 145) hier untersucht. Während derselbe jedoch in dem blühenden Kraute von mydriatisch wirkenden Basen nur Hyoscyamin isolieren konnte, fand er darin nach der Samenreife nur eine geringe Menge von Atropin. Die Alkaloide der Wurzel und der Samen von *Anisodus luridus* sind dagegen bisher unbekannt. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, namentlich nach den bei der Belladonnauntersuchung gemachten Erfahrungen, auch diese Teile der Pflanze einer Prüfung zu unterziehen und hierbei zugleich die Angaben Siebert's zu kontrollieren.

Als Untersuchungsmaterial dienten mir, ebenso wie Siebert, die im botanischen Garten zu Marburg gezogenen Pflanzen. Sowohl die Wurzeln, wie auch die mit Blättern versehenen Stengel und die reifen Samen wurden im Herbst von der eben zu verwelken beginnenden Pflanze gesammelt und gesondert auf ihren Alkaloidgehalt geprüft.

Die Wurzeln, das Kraut und die Samen wurden zu diesem Zwecke getrennt mit essigsaurem Alkohol extrahiert, die hierbei erhaltenen alkoholischen Extrakte von Alkohol befreit, mit NH_3 alkalisch gemacht und die Basen sofort mit Äther ausgeschüttelt. Der aus Kraut, Wurzel und Samen nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde je mit wenig salzsaurem Wasser aufgenommen und diese Lösung partiell mit Goldchlorid gefällt. Hierbei vermochte ich aus allen drei Materialien von den in Frage stehenden mydriatisch wirkenden Pflanzenbasen als präformiert nur Hyoscyamin zu isolieren. Die Schmelzpunkte der in glänzenden Blättchen isolierten Golddoppelsalze lagen sämtlich zwischen 158 bis 160°. Die Analysen dieser Doppelsalze ergaben folgende Zahlen:

Von Anisodussamen lieferten:
0,1422 g Substanz 0,0446 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
31,36 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Von Anisoduskraut lieferten:
0,2071 g Substanz 0,0643 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
31,05 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Von Anisoduswurzeln lieferten:
0,2183 g Substanz 0,0679 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
31,10 Proz. Au.	31,23 Proz. Au.

Nach diesen Untersuchungen ist somit in allen Teilen der nach der Samenreife gesammelten Anisodus luridus-Pflanze nur Hyoscyamin präformiert enthalten. Die geringe Menge von Atropin, welche Siebert in dem Kraute dieser Pflanze auffand, dürfte wohl nur als ein Umwandlungsprodukt von Hyoscyamin anzusprechen sein.

XIII. Zusammenstellung der Resultate.

1. Die jüngeren, wild gewachsenen Belladonnawurzeln enthalten präexistierend nur Hyoscyamin, hingegen die älteren, neben Hyoscyamin, auch Atropin, jedoch nur in verhältnismäfsig kleiner Menge; die gleiche Beobachtung wurde auch an älteren, kultivierten Belladonnawurzeln gemacht.

2. Die reifen Beeren kultivierter *Atropa Belladonna nigra* enthalten Atropin uud Hyoscyamin, dagegen die der wild wachsenden Pflanzen nur Atropin; die reifen Früchte von *Atropa Belladonna lutea* enthalten ebenfalls nur Atropin neben einer, vielleicht mit Atropamin identischen Base. Die unreifen, wild gewachsenen Früchte der schwarzen Tollkirsche führen dagegen hauptsächlich nur Hyoscyamin neben geringen Mengen von Atropin.

3. Die Blätter der gelb- und schwarzfrüchtigen (wild wachsenden) *Atropa Belladonna* enthalten Hyoscyamin und Atropin, und zwar letzteres nur in kleinen Mengen.

4. Frische und alte Samen von *Datura Stramonium* enthalten im wesentlichen Hyoscyamin neben kleinen Mengen von präformiertem Atropin und Skopolamin.

5. In *Solanum tuberosum* wurde ein mydriatisch wirkendes Alkaloid, sowie Betaïn nachgewiesen.

6. Die in *Lycium barbarum* und *Solanum nigrum* vorhandenen Mydriatica finden sich in diesen Pflanzen nur in äufserst geringen Mengen und scheinen mit den in *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen übereinzustimmen.

7. Die Blätter von *Nicotiana tabacum* enthalten ebenfalls Spuren von mydriatisch wirkenden Alkaloiden.

8. In den Samen, dem Kraute und in der Wurzel der im Herbst gesammelten *Anisodus luridus*-Pflanze ist präformiert nur Hyoscyamin enthalten.

---

38. Über das Lupanin, das Alkaloid der blauen Lupine.

Von Carl Siebert aus Cassel.

Das in den Samen der blauen Lupine, *Lupinus angustifolius*, vorkommende Alkaloid wurde in eingehender Weise zuerst von Hagen[1] untersucht, und hierbei die Behauptung Eichhorn's,[2] dafs in denselben ein in Äther unlöslicher Bitterstoff vorhanden sei, widerlegt. Hagen gab dem neuen Alkaloid den Namen „Lupanin", ferner wies er nach, dafs dasselbe nicht mit den in den Samen der gelben Lupine, *Lupinus luteus*, vorkommenden Alkaloiden identisch ist. Hagen stellte für das Lupanin auf Grund der bei der Analyse des Hydrochlorids, Hydrojodids und Platindoppelsalzes ermittelten Daten die Formel $C_{15}H_{25}N_2O$ auf, und sprach dasselbe als eine tertiäre Base an.

Da obige Formel jedoch mit dem Gesetze der paaren Atomzahlen nicht im Einklang steht, so müfste dieselbe, die Richtigkeit dieses Ausdrucks vorausgesetzt, eventuell verdoppelt und mithin als $C_{30}H_{50}N_4O_2$ geschrieben werden. Da jedoch auch nach den Hagen'schen Resultaten die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dafs dem Lupanin nur die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$, oder vielleicht auch noch eine andere Formel zukommt, habe ich mich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Ernst Schmidt von neuem mit der Darstellung und Untersuchung dieser Base beschäftigt.

Hierbei stellte ich mir gleichzeitig die Aufgabe, zu untersuchen, welche Spaltungsprodukte das Lupanin unter dem Einflufs verschiedener Agentien liefert, um aus ihnen möglicherweise einen Schlufs auf die Konstitution der Base selbst zu ziehen.

Eine erneute Untersuchung des Lupanins schien auch im Anschlufs an die von mir ausgeführten Versuche über das Lobelin[3] von Interesse zu sein, da beide Basen nach den bisher in der Litteratur vor-

[1] Inaug.-Dissert. Halle a. d. S. 1885.

[2] Nobbe's Versuchsst. 1867. S. 272.

[3] Apoth.-Ztg. 1890 und Inaug.-Dissert. Erlangen 1891.

liegenden Angaben eine gewisse Ähnlichkeit miteinander zeigen, so dafs zu vermuten war, es könnten gewisse Beziehungen zwischen beiden Alkaloiden obwalten. Die bezüglichen Versuche haben jedoch gelehrt, dafs von einer Identität von Lobelin und Lupanin nicht die Rede sein kann, ja sogar dafs zwischen beiden Basen wohl kaum direkte Beziehungen vorhanden sind.

Darstellung des Lupanins.

Den zur Darstellung des Lupanins erforderlichen Lupinensamen bezog ich aus der Samenhandlung von Ziehmann in Quedlinburg und überzeugte mich durch ein aus dem botanischen Institut zu Marburg stammendes Vergleichsobjekt von der Identitat desselben mit dem von *Lupinus angustifolius*. Zur Verarbeitung kamen 35 Kilo. Diese wurden nach dem von Hagen angegebenen Verfahren zunächst grob gemahlen und in 6 grofsen Dekantiertöpfen nacheinander 8 mal mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, und zwar in der Weise, dafs ich die von dem in dem ersten Topfe enthaltenen Samen abgezogene Flüssigkeit auf den Inhalt des zweiten Topfes, von diesem auf den des dritten Topfes, und so fort bis zum Inhalte des sechsten Topfes gofs.

Der so mit salzsaurem Alkaloid möglichst angereicherte Alkohol wurde alsdann filtriert und hierauf der Destillation unterworfen. Mit dem auf diese Weise wiedergewonnenen Alkohol wurden nach Zusatz von etwas Salzsäure die Töpfe von neuem beschickt und in der angegebenen Weise nach und nach der Samen 8 mal mit frischem Alkohol ausgezogen. Es blieb in dem Destillationsgefäfs eine braune Flüssigkeit zurück, welche schliefslich noch bis zur Extraktdicke eingedampft wurde. Nach dem Erkalten wurde hierauf das auf dem Extrakte schwimmende Öl abgehoben, ersteres alsdann mit konzentrierter Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis von diesem nichts mehr aufgenommen wurde. Dem Äther, welcher eine stark gelbe Farbe besafs, wurde sodann das Alkaloid durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser wieder entzogen und die vereinigten salzsauren Auszüge eingedampft. Nachdem diese wiederum mit konzentrierter Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt waren, blieb nach der Destillation des letzteren das Lupanin als eine schwach gelb gefärbte, in gröfserer Menge grünlich fluorescierende, honigartige Masse zurück.

Hagen giebt an, dafs bei der Darstellung des Lupanins, sowohl auf Zusatz von Kalilauge zu dem Extrakt, als auch zu einer reinen Alkaloidsalzlösung, ebenso auch beim Abdestillieren des Äthers ein Geruch nach Trimethylamin auftrete, und dafs sich daher bei der Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes Nebel bilden. Nach meinen Untersuchungen wird allerdings beim Versetzen des sauren Extrakts mit Kalilauge eine mit Salzsäure nebelbildende und rotes Lackmuspapier bläuende Base frei, welche jedoch nicht nach Trimethylamin, sondern nur nach Ammoniak riecht, und wohl kaum als ein Zersetzungsprodukt des Lupanins, als vielmehr von Ammoniaksalzen oder von verwandten, in dem Extrakt vorhandenen Substanzen anzusprechen ist, da sich bei dem Zusatz von Kalilauge zu der konzentrierten Lösung eines reinen Lupaninsalzes überhaupt keine flüchtige Base nachweisen läfst. Die Ausbeute an Lupanin aus den in Arbeit genommenen 35 Kilo betrug 115 g, so dafs der Gehalt der Samen an Alkaloid ungefähr 0,33 Proz. beträgt. Von Hagen wurden nur 0,19 bis 0,22 Proz. Lupanin gefunden.

Obschon Hagen angiebt, dafs das Lupanin nur einen Sirup von honigartiger Konsistenz und hellgelber Farbe mit grüner Fluorescenz darstellt, schien doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen zu sein, dasselbe in den krystallisierten Zustand überzuführen, umsomehr als ein von E. Merck in Darmstadt bezogenes Lupanin krystallinische Ausscheidungen zeigte. Ich stellte daher Lupanin aus dem gut krystallisierten, vollkommen rein weifsen, bromwasserstoffsauren Salz dar, indem ich die Lösung desselben mit Kalilauge im Überschufs versetzte und die freie Base mit Äther ausschüttelte. Nach freiwilliger Verdunstung desselben stellte das Lupanin ein wasserhelles, zähflüssiges, geruchloses Liquidum dar, welches nach einiger Zeit eine gelbliche Färbung annahm. Von einer Krystallisation war jedoch auch hier, selbst nach langer Aufbewahrung über Chlorcalcium, nichts zu bemerken. Der in dem Merck'schen Präparat vorhandene krystallinische Bodensatz, welcher aus feinen, weifsen Nädelchen bestand, war in Äther und Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer löslich und zeigte neutrale Reaktion. Die Menge dieses Körpers war leider zu gering, um durch nähere Untersuchungen einen Aufschlufs über die chemische Natur desselben geben zu können.

Hagen giebt ferner an, dafs das Lupanin mit viel kaltem Wasser eine trübe Lösung bilde, aus der sich beim Erwärmen die Base wieder

ausscheide; auch soll nach diesen Angaben das Lupanin in Alkohol ziemlich schwer löslich sein. Die von mir mit der reinen, wasserhellen Base angestellten Versuche ergaben jedoch, dafs sich dieselbe leicht und klar in kaltem Wasser löst und dafs sich diese Lösung weder auf Zusatz von viel kaltem Wasser, noch beim Erwärmen trübt. Auch in kaltem Alkohol war das reine Lupanin leicht löslich.

In der Lösung des salzsauren Lupanins 1 : 100 bereitet, riefen fast alle gebräuchlichen Alkaloidreagentien starke Fällungen hervor. Froehde's Reagens, Vanadinschwefelsäure, Erdmann's Reagens, konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure bewirkten dagegen keine charakteristischen Farbenerscheinungen.

Da das Lupanin als freie Base wenig zur Analyse geeignet erschien, stellte ich einige Salze desselben dar, um durch die Analyse dieser gut krystallisierenden Verbindungen einen Anhalt für die Formel dieses Alkaloids zu gewinnen.

Chlorwasserstoffsaures Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 2\,H_2O$.

Bei Gewinnung des chlorwasserstoffsauren Lupanins verfolgte ich zunächst den schon von Hagen eingeschlagenen Weg, indem ich das Alkaloid in Wasser löste, diese Lösung mit Salzsäure im geringen Überschufs versetzte und letztere dann auf ein kleines Volumen eindampfte. Der hierauf in den Exsiccator gestellte Rückstand war dann nach einigen Tagen fast vollständig krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden hierauf zur weiteren Reinigung abgesaugt, in wenig Alkohol gelöst und diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Da ich jedoch auf diese Weise, selbst nach oftmaligem Umkrystallisieren, das Salz nicht rein und in gut ausgebildeten Krystallen erhalten konnte, so versuchte ich dasselbe auf andere Weise darzustellen. Zu diesem Zwecke löste ich einige Gramm des Alkaloids in wenig Alkohol, neutralisierte mit starker Salzsäure und überschichtete diese Lösung mit Äther. Nach einigen Tagen hatten sich an den Wandungen des Gefäfses lange, nadelförmige Krystalle gebildet, welche, da sie eine vollkommen weifse Farbe besafsen, direkt zur Analyse verwandt werden konnten. Dieselben waren sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich dagegen in Äther. Den Schmelzpunkt dieses Salzes fand ich nach dem Trocknen bei 90°, in Übereinstimmung mit Hagen bei 127°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1890 g verloren bei 90° getrocknet 0,0210 g und ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,1362 g H_2O und 0,3868 g CO_2.

II. 0,2218 g bei 90° getrocknet, lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,1106 g AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$:	Hagen:
H_2O	11,11	—	11,23	10,90 Proz.
H	9,00	—	8,78	8,30 „
C	62,84	—	63,26	63,16 „
Cl	—	12,30	12,47	12,34 „

Jodwasserstoffsaures Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O.HJ + 2H_2O$.

Unter den Lupaninsalzen zeichnet sich das jodwasserstoffsaure besonders durch Krystallisationsfähigkeit aus.

Dasselbe wurde nach der von Hagen angegebenen Vorschrift erhalten, indem einige Gramm Lupanin in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit möglichst farbloser Jodwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt wurde. Der hierdurch gebildete gelbliche Niederschlag wurde nach dem Absaugen der Mutterlauge alsdann in der zehnfachen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst und diese Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen, gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen, jedoch etwas gelb gefärbten Krystalle suchte ich hierauf durch öfteres Umkrystallisieren weifs zu erhalten, was mir jedoch nicht vollkommen gelang.

Das bei 100° getrocknete Lupaninhydrojodid schmilzt bei 184 bis 185°.

Der Krystallwassergehalt dieses Salzes wurde stets etwas zu niedrig gefunden, was wohl daraus zu erklären ist, dafs dasselbe an der Luft sehr rasch oberflächlich verwittert. Hagen hat einen noch weit geringeren Krystallwassergehalt gefunden. Derselbe fand nur 7,71 Proz. H_2O entsprechend einem Salz mit $1^3/_4$ Molekülen H_2O, während der von mir ermittelte Wert einem Salz mit 2 Molekülen H_2O entspricht.

I. 0,3230 g bei 100° getrocknet verloren 0,0272 g.

II. 0,3240 g bei 100° getrocknet verloren 0,0272 g.

III. 0,2550 g ergaben nach dem Trocknen bei der Verbrennung mit Bleichromat und reduzierter Kupferspirale 0,4462 g CO_2 und 0,1544 g H_2O.

IV. 0,2974 g ebenfalls bei 100° getrocknet lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,1852 g AgJ.

V. 0,3326 g gaben bei 100° getrocknet bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 17° C. und 736 Barometerstand 22,8 ccm N.

	Gefunden:					Berechnet für	Hagen
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ + 2\,H_2O$:	Mittel
H_2O	8,42	8,39	—	—	—	8,73	7,70
C	—	—	47,72	—	—	47,87	47,47
H	—	—	6,72	—	—	6,64	7,13
J	—	—	—	33,62	—	33,77	33,65
N	—	—	—	—	7,75	7,44	7,31

Bromwasserstoffsaures Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HBr + 2\,H_2O$.

Das bromwasserstoffsaure Lupanin, welches bis jetzt noch nicht dargestellt wurde, obschon es nach meinen Untersuchungen das geeignetste Material zur Reingewinnung des Lupanins ist, habe ich in der Weise erhalten, dafs ich einige Gramm der Base in wenig Wasser löste und diese Lösung mit Bromwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzte. Nach einigen Tagen war alsdann die über Schwefelsäure in den Exsiccator gesetzte Lösung fast vollständig krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden hierauf von der anhaftenden Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen getrennt und noch einige Male aus Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich das Salz in grofsen, tafelförmigen, wohlausgebildeten, rein weifsen Krystallen, welche für die weiteren Untersuchungen Verwendung fanden. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 111°.

Da das Salz schon bei gelinder Wärme im Trockenschranke schmilzt, über Schwefelsäure jedoch nichts an Gewicht verliert, so konnte der Krystallwassergehalt nur indirekt durch die Verbrennung ermittelt werden.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2510 g ergaben bei der Verbrennung 0,4530 g CO_2 und 0,1804 g H_2O.

II. 0,2150 g gaben bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,1114 g AgBr.

III. 0,2876 g, in gleicher Weise gefällt, ergaben 0,1484 g AgBr.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{24}N_2O \cdot HBr + 2\,H_2O$:
C	49,22	—	—	49,31
H	7,98	—	—	7,94
Br	—	21,76	21,97	21,91

Lupaninplatinchlorid, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2\,HCl \cdot PtCl_4 + 4\,H_2O$.

Nach den Angaben von Hagen erhielt ich das Chloroplatinat des Lupanins in der Weise, dafs ich reines chlorwasserstoffsaures Lupanin in wenig Wasser löste, diese Lösung mit Platinchloridlösung im Überschusse versetzte und diese Flüssigkeit in den Exsiccator über Schwefelsäure stellte. Nach einigen Tagen hatten sich rote, warzenförmige Krystalle abgeschieden, welche auch nach nochmaligem Umkrystallisieren in anderer Form nicht zu gewinnen waren.

Betreffs dieses Salzes teilt Hagen mit, dafs es „rote Warzen mit strahliger Struktur oder hellgelbe, orangegelbe, dunkelrote Krusten" bilde Von mir konnten die zuletzt beschriebenen Krusten nicht erhalten werden.

Auch für dieses Salz giebt Hagen einen zu niedrigen Krystallwassergehalt an. Derselbe fand bei 105° getrocknet 8,71 Proz. entsprechend $3^1/_2$ Molekülen H_2O, während von mir ein höherer Wassergehalt gefunden wurde, welcher einem Salz mit 4 Molekülen H_2O zukommt.

Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Salzes lag bei 230 bis 231°. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2362 g bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet verloren 0,0288 g H_2O und hinterliefsen beim Glühen 0,0764 g Pt
II. 0,2430 g bei 100° in gleicher Weise getrocknet verloren 0,0241 g H_2O.

Auch die folgenden Bestimmungen wurden mit dem bei 100° getrockneten Salze ausgeführt:

III. 0,2440 g ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,0972 g H_2O und 0,2420 g CO_2.
IV. 0,2378 g, in gleicher Weise verbrannt, lieferten 0,0938 g H_2O und 0,2394 g CO_2.
V. 0,1870 g gaben nach dem Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff 0,2388 g AgCl.
VI. 0,3476 g lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 17° C. und 734 Barometerstand 13,8 ccm N.

	Gefunden:						Berechnet für	Hagen
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{15}H_{26}N_2O \cdot PtCl_6 + 4\,H_2O$:	Mittel
H_2O	10,06	9,91	—	—	—	—	9,86	8,75
Pt	29,67	—	—	—	—	—	29,58	29,49
H	—	—	4,42	4,38	—	—	3,96	4,30
C	—	—	27,04	27,45	—	—	27,37	27,32
Cl	—	—	—	—	31,58	—	32,39	31,72
N	—	—	—	—	—	4,47	4,25	4,37

Aus obigen Daten geht hervor, dafs das Lupanin als eine zweisäurige Base anzusprechen ist. Hagen glaubt das Platindoppelsalz des Lupanins als ein saures bezeichnen zu sollen.

Lupaningoldchlorid, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz des Lupanins versuchte ich zunächst nach der von Hagen angegebenen Darstellungsmethode zu gewinnen, indem ich reines Lupanin mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und Goldchloridlösung versetzte und den gelben Niederschlag nach dem Auswaschen in heifsem Wasser löste. Beim Erkalten schieden sich kleine gelbe Nadeln ab. Da sich jedoch hierbei, wie auch erwähnter Forscher angiebt, stets metallisches Gold mit ausscheidet, wodurch zugleich der von Hagen gefundene zu hohe Goldgehalt dieses Salzes zu erklären ist, so suchte ich dasselbe auf anderem Wege zu gewinnen.

Am einfachsten kann das Goldsalz des Lupanins durch Auflösen der reinen Base in salzsäurehaltigem Alkohol und Versetzen dieser Lösung mit überschüssiger Goldchloridlösung erhalten werden. Beim Verdunsten des Alkohols scheiden sich alsdann lange, prismatische Krystalle ab. Dieselben sind in Wasser und Alkohol, besonders beim Erwärmen, löslich; bei 100° getrocknet verlieren sie kein Krystallwasser. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes liegt bei 198 bis 199°.

Die Analyse des Goldsalzes ergab folgende Daten:

I. 0,2124 g hinterliefsen beim Glühen 0,0708 g Au.

II. 0,2340 g ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und reduzierter Kupferspirale 0,2622 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

III. 0,2554 g lieferten in gleicher Weise verbrannt 0,2880 g CO_2 und 0,1026 g H_2O und hinterliefsen beim Glühen 0,0854 g Au.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	33,33	—	33,44	33,41 Proz.
C	—	30,67	30,72	30,65 „
H	—	4,52	4,46	4,25 „

Auf Grund der Analysen der im vorstehenden beschriebenen Salze glaube ich für das Lupanin eine andere als die von Hagen aufgestellte Formel annehmen zu müssen, welche sich jedoch nur durch einen Mindergehalt von einem Atom H von letzterer unterscheidet. Es würde demnach dem Lupanin die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ zu erteilen sein. Das Alkaloid selbst fungiert in seinem Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydro-

jodid und seinem Golddoppelsalz als einsäurige, in seinem Platindoppelsalze dagegen als zweisäurige Base.

Lupaninmethyljodid, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$.

Nach den Angaben Hagen's liefert das Lupanin mit Methyljodid ein gut krystallisiertes Additionsprodukt, aus dem sich weiter eine Ammoniumbase gewinnen läfst. Infolge dieses Verhaltens sprach Hagen das Lupanin als eine tertiäre Base an.

Zur Bestätigung dieser Annahme stellte ich zunächst das Lupaninmethyljodid dar, indem ich 5 g Lupanin mit überschüssigem Jodmethyl in einer Druckflasche drei Stunden lang im Wasserbade erhitzte. Nach dem Erkalten war fast die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Das überschüssige Jodmethyl wurde abdestilliert und das Salz durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser in grofse, wasserhelle, anscheinend monokline Krystalle übergeführt. Dieselben sind krystallwasserfrei. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz lag bei 248 bis 249°, nachdem schon bei 230° eine schwache Gelbfärbung eingetreten war. Hagen fand den Schmelzpunkt bei 215°. Hagen giebt ferner an, dafs das Lupaninmethyljodid in konzentrierter Lösung durch starke Kalilauge unverändert abgeschieden wird, was auch ich bestätigen kann, da der Schmelzpunkt des durch Kalilauge gefällten und hierauf aus Wasser umkrystallisierten Salzes ebenfalls bei 248 bis 249° lag. Selbst beim Kochen des Lupaninmethyljodids mit starker Kalilauge erlitt dasselbe keine Zersetzung.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2142 g lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Spirale 0,3870 g CO_2 und 0,1356 g H_2O.
II. 0,2680 g gaben bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,1604 AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{15}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$:	Hagen:
C	49,27	—	49,23	49,08 Proz.
H	7,03	—	6,92	7,09 „
J	—	32,31	32,26	32,05 „

Aus dem Lupaninmethyljodid stellte ich die Ammoniumbase in der Weise dar, dafs ich zu einer Lösung von 2 g des erwähnten Salzes feuchtes Silberoxyd im Überschufs zuzetzte und so lange unter öfterem Umrühren digerierte, bis eine Probe des Filtrats eine Jodreaktion nicht mehr lieferte. Nach dem Eindampfen der abfiltrierten Flüssigkeit blieb

die Base als eine sirupdicke, helle Masse zurück. Dieselbe konnte nach abermaligem Erhitzen mit Jodmethyl in das ursprüngliche Lupaninmethyljodid verwandelt werden. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Körpers lag ebenfalls bei 248 bis 249°.

Die Jodbestimmung letzterer Verbindung ergab folgende Zahlen:

0,2312 g lieferten bei direkter Fällung mit Silbernitrat 0,1378 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
J 32,56	32,26 Proz.

Hierdurch dürfte weiter der Beweis geliefert sein, dafs das Lupanin in der That als eine tertiäre Base anzusprechen ist.

Verhalten des Lupanins gegen rauchende Salzsäure.

Da gewisse Alkaloide durch konzentrierte Salzsäure eine Spaltung in einfachere Körper, andere eine Zersetzung unter Austritt von Wasser oder Chlormethyl erleiden, so schien es von Interesse zu sein, auch mit dem Lupanin einen bezüglichen Versuch anzustellen.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke daher 2 g Lupanin mit starker Chlorwasserstoffsäure, in welche bis zur Sättigung noch Salzsäuregas eingeleitet war, im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden lang auf 150°. Die Flüssigkeit hatte nach dem Erkalten wohl eine dunklere Färbung angenommen, liefs jedoch sonst anscheinend keine Veränderung erkennen; beim Öffnen des Rohres konnte weder Druck, noch ein Geruch nach Chlormethyl bemerkt werden. Es wurde daher das Gemisch im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und der Rückstand zunächst mit Äther, sodann, da von diesem nichts aufgenommen wurde mit Essigäther ausgeschüttelt. Auch hier blieb nach dem Abdestillieren des Essigäthers kein Rückstand. Die saure Flüssigkeit wurde nun mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und wiederum mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren desselben hinterblieb ein hellgelbes Liquidum, welches dem ursprünglichen Alkaloid sehr ähnlich sah. Zum Beweise, dafs das Lupanin unter obigen Versuchsbedingungen wirklich unverändert geblieben war, stellte ich von diesem Liquidum auf die oben beschriebene Art das aus Alkohol leicht krystallisierende Goldsalz dar. Schon die Krystallform liefs darauf schliefsen, dafs ich es noch mit dem ursprünglichen Alkaloid zu thun hatte. Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag bei 198 bis 199°. Bei 100° getrocknet verlor dasselbe kein Krystallwasser.

Die Goldbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2772 g hinterliefsen beim Glühen 0,0922 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$:
Au 33,26	33,41 Proz.

Es hatte somit durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure bei 150° keine Veränderung des Lupanins stattgefunden. Da jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dafs durch Erhitzen auf noch höhere Temperatur eine Spaltung desselben vor sich gehe, so erhitzte ich auf die schon oben beschriebene Weise eine gleich grofse Menge Lupanin mit rauchender Salzsäure auf 200°. Auch hier war nach 3 stündigem Erhitzen keine Veränderung eingetreten, denn es konnte aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther nur ein gelbes Liquidum gewonnen werden, dessen Goldsalz denselben Schmelzpunkt wie das Lupaningoldchlorid zeigte, und dessen Goldbestimmung folgende Zahlen ergab:

0,1712 g verloren bei 100° getrocknet kein Krystallwasser und hinterliefsen beim Glühen 0,0574 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$:
Au 33,52	33,41 Proz.

Hierdurch ist somit erwiesen, dafs das Lupanin durch rauchende Salzsäure, selbst beim Erhitzen auf 200°, im wesentlichen keine Veränderung erleidet.

Verhalten des Lupanins gegen konzentrierte Kalilauge.

Um das Verhalten des Lupanins gegen Ätzkali zu prüfen, kochte ich 2 g bromwasserstoffsauren Lupanins mit starker wässeriger Kalilauge an einem Rückflufskühler, welcher mit einem Will-Varrentrappschen Kugelapparat, in dem sich etwas Salzsäure befand, in Verbindung gebracht war, um hierin eventuell eine sich bildende flüchtige Base aufzufangen. Nach 4stündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen und die vorgelegte Salzsäure nach Zusatz von Platinchloridlösung eingedampft. Der geringe Rückstand zeigte sich in Ätheralkohol vollkommen löslich, wodurch somit der Beweis geliefert war, dafs sich eine flüchtige Base nicht gebildet hatte.

Es wurde nunmehr die im Kolben zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt und letzterer

der Destillation unterworfen. Das hierbei verbleibende gelbe, honigartige Liquidum wurde in Alkohol gelöst und mit Salzsäure und Goldchloridlösung versetzt. Nach kurzer Zeit hatte sich ein gut krystallisiertes Salz ausgeschieden, dessen Schmelzpunkt bei 198 bis 199° lag. Es war somit dem Anscheine nach das Lupanin unverändert geblieben, was auch durch die von dem Salze ausgeführte Goldbestimmung bestätigt wurde, denn es hinterliefsen

0,1550 g des krystallwasserfreien Salzes 0,0516 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$:
Au 33,29	33,41 Proz.

Nachdem hierdurch bewiesen war, dafs das Lupanin durch Einwirkung von kochender wässeriger Kalilauge keine Veränderung erleidet, lag es mir noch ob, zu untersuchen, in welcher Weise sich kochende alkoholische Kalilauge gegen Lupanin verhält.

Zu diesem Behufe erhitzte ich wiederum einige Gramm bromwasserstoffsauren Salzes, wie oben beschrieben, mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge. Jedoch auch hierbei konnte weder das Auftreten einer flüchtigen Base bemerkt, noch eine Veränderung des Lupanins konstatiert werden, denn der nach dem Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Äther erhaltene gelbe Sirup lieferte ein bei 198 bis 199° schmelzendes, krystallwasserfreies Golddoppelsalz, von dem 0,2812 nach dem Glühen 0,0934 g Au = 33,27 Proz. Au hinterliefsen.

Gefunden:	Berechnet fur $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$:
Au 33,27	34,41 Proz.

Nach diesen Untersuchungen hatte somit weder kochende wässerige, noch siedende alkoholische Kalilauge eine spaltende Einwirkung auf das Lupanin ausgeübt.

Zersetzung des Lupanins durch Natronkalk.

Der beim Erhitzen eines Lupaninsalzes auftretende starke pyridinartige, — nicht anisartige, Geruch, wie Hagen schreibt, — liefs vermuten, dafs das Lupanin zu den Pyridinbasen in naher Beziehung stehen müsse; ich versuchte daher letztere im isolierten Zustande darzustellen.

Zu diesem Zwecke mischte ich einige Gramm bromwasserstoffsauren Lupanins mit der mehrfachen Menge Natronkalk und brachte dies Gemisch

in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre. Die offene Seite derselben wurde nach dem Beschicken etwas ausgezogen und mit einer doppelt tubulierten Retorte, welche gut gekühlt wurde, diese mit einem Liebig'schen Kugelapparat, in dem sich etwas Salzsäure befand, und letzterer wiederum mit einem Bromwasser enthaltenden Reagenzglase in Verbindung gebracht. Die Röhre wurde nun allmählich erhitzt, wobei sich alsbald eine lebhafte Gasentwickelung bemerken liefs. Von dem Bromwasser wurde ein farbloses, mit helleuchtender Flamme brennendes Gas absorbiert, welches sich mit dem Brom zu einer in öligen Tröpfchen sich absetzenden Flüssigkeit verband. Leider war die hier erhaltene Menge äufserst gering, so dafs mir eine weitere Charakterisierung dieses brennbaren Gases zunächst nicht möglich war.

Nach beendigter Gasentwickelung wurde die Operation unterbrochen; es hatte sich in der Retorte ein klares, gelbes, öliges Liquidum abgeschieden, über dem sich eine kleine Menge einer wässerigen, stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit absonderte. Beim Öffnen liefs sich ein pyridinähnlicher Geruch erkennen; auch hatte die vorgelegte Salzsäure einen ähnlichen Geruch angenommen.

Um zunächst letztere auf eventuell gebildete, leicht flüchtige Basen zu untersuchen, dampfte ich die salzsaure Lösung mit Platinchlorid im Überschufs ein und zog die zurückbleibende Salzmasse mit Ätheralkohol aus. Den Rückstand löste ich in salzsäurehaltigem Wasser und stellte die Lösung über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen hatten sich schöne oktaëdrische Krystalle ausgeschieden, welche sich schon durch ihre Krystallform als Ammoniumplatinchlorid kennzeichneten, was auch durch die von dem Salz ausgeführte Platinbestimmung bestätigt wurde, denn es hinterliefsen

0,2176 g nach dem Glühen 0,0944 g Pt = 43,84 Proz. Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:

Pt 43,85 Proz.

Es hatte sich somit als leicht flüchtige Base Ammoniak gebildet.

Das in der Retorte befindliche ölige Liquidum wurde hierauf einer weiteren Untersuchung unterworfen. Dasselbe löste sich nur in geringer Menge in destilliertem Wasser auf, leicht dagegen in salzsäurehaltigem. Zur Entfernung harziger Produkte wurde die salzsaure Lösung mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, wobei von diesem eine kleine Menge eines dunkeln Harzes aufgenommen wurde. Die ausgeschüttelte salzsaure Flüssigkeit, welche die Reaktionen der Pyridinbasen zeigte,

wurde etwas eingedampft, mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt und über Schwefelsäure gestellt. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich nach längerer Zeit dunkelrote, warzenförmige Krystalle ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren wieder in derselben Form erhalten wurden. Dieses Salz verlor bei 100° getrocknet nur Spuren von Wasser und schmolz bei 236 bis 238°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2148 g ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,0748 g H_2O und 0,1940 g CO_2 und hinterliefsen 0,0662 g Pt.

II. 0,1812 g in gleicher Weise verbrannt, lieferten 0,0632 g H_2O und 0,1652 g CO_2 und hinterliefsen 0,0554 g Pt.

III. 0,2186 g ergaben nach der Dumas'schen Stickstoffbestimmung bei 20° C. und 744 Barometerstand 9,2 ccm Stickstoff.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
H	3,81	3,83	—
C	24,63	24,86	—
Pt	30,81	30,57	—
N	—	—	4,64

Aus den angeführten Daten geht hervor, dafs in dem analysierten Produkte zwar mit Wahrscheinlichkeit das Doppelsalz einer Pyridinbase vorlag, dafs dasselbe jedoch noch keinen einheitlichen Charakter besafs.

Ein Piccolinplatinchlorid der Formel $(C_6H_7N \,.\, HCl)_2PtCl_4$ würde verlangen:

H	2,68 Proz.
C	24,18 „
Pt	33,64 „
N	4,70 „

Immerhin haben die vorstehenden Versuche gelehrt, dafs das Molekül des Lupanins bei dem Erhitzen mit Natronkalk eine Spaltung erleidet, indem ein Atom Stickstoff als Ammoniak, das zweite Atom Stickstoff dagegen anscheinend als Pyridinbase austritt. Das ferner hierbei beobachtete Auftreten eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes dürfte vielleicht auf das Vorhandensein einer Seitenkette im Molekül des Lupanins hindeuten.

Oxydation des Lupanins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Nachdem durch den oben beschriebenen Versuch das Lupanin als ein Pyridinabkömmling erkannt war, schien es von Interesse zu sein,

zu untersuchen, ob sich durch Oxydation eine Spaltung des Lupanins, vielleicht unter Bildung einer Pyridinkarbonsäure, herbeiführen liefse.

Zu diesem Zwecke wurden etwa 10 g des reinen bromwasserstoffsauren Salzes in Wasser gelöst, diese Lösung wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert, auf dem Wasserbade erwärmt und so lange mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die violette Farbe einige Zeit bestehen blieb. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat fand unter diesen Bedingungen eine ziemlich starke Entwickelung von Kohlensäure statt, wie ich durch Einleiten des sich entwickelnden Gases in Barytwasser leicht nachweisen konnte. Nach dem Absetzen filtrierte ich das Mangansuperoxydhydrat ab, dampfte das schwach gelbliche Filtrat auf ein kleines Volum ein und schüttelte den teilweise krystallinischen Rückstand, welcher eine schwach saure Reaktion zeigte, zu wiederholten Malen mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelblich gefärbtes, öliges Liquidum zurück, welches nach einigen Tagen zum gröfsten Teil in den krystallinischen Zustand überging. Um diesen Körper, welcher in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Äther etwas schwerer, in Petroläther fast gar nicht löslich war, rein darzustellen, löste ich denselben in wenig Chloroform auf und schichtete diese Lösung mit Petroläther.

Nach längerem Stehen resultierten auf diese Weise derbe, wasserhelle Krystalle, welche neutrale Reaktion zeigten und weder mit Gold-, noch Platinchlorid Doppelverbindungen eingingen. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Verbindung lag bei 147°. Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Körpers, bei welcher Temperatur derselbe nur Spuren von Feuchtigkeit verlor, ergab folgende Resultate:

I. 0,1732 g lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und reduzierter Kupferspirale 0,1214 g H_2O und 0,4130 g CO_2.
II. 0,2102 g ergaben in gleicher Weise verbrannt 0,1476 g H_2O und 0,5020 g CO_2.
III. 0,1830 g gaben bei der Verbrennung 0,1304 g H_2O und 0,4356 g CO_2.
IV. 0,2236 g lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 21° C. und 746 Barometerstand 21 ccm Stickstoff.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{15}H_{20}N_2O_3$:
H	7,78	7,80	7,91	—	7,24
C	65,03	65,13	64,91	—	65,21
N	—	—	—	10,48	10,14

Den nach der Extraktion mit Äther verbliebenen Rückstand, welcher weder Oxalsäure, noch Salpetersäure enthielt, machte ich hierauf stark

sauer und schüttelte ihn zunächst nochmals mit Äther und, da von diesem nichts aufgenommen wurde, dann mit Essigäther aus. Nach Verdunstung des letzteren verblieb ein gelbes Liquidum, welches stark saure Reaktion besafs, jedoch selbst nach längerer Aufbewahrung über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation zu bringen war. Dieser saure Körper gab zum Unterschied von dem im vorstehenden beschriebenen neutralen Körper mit Silbernitrat einen starken, grauweifsen, schnell dunkel werdenden Niederschlag. Verschiedene von diesem Silbersalz ausgeführte Analysen gestatten jedoch zunächst nicht, eine Formel für diese Säure festzustellen. Indem ich hier nur noch bemerke, dafs dieses Oxydationsprodukt des Lupanins eine stickstoffhaltige Säure ist, behalte ich mir weitere Mitteilungen hierüber vor.

Da eine eventuell bei der Oxydation des Lupanins mit Kaliumpermanganat gebildete flüchtige Base sich als schwefelsaures Salz in dem mit Äther und Essigäther ausgeschüttelten Rückstand befinden mufste, löste ich diesen in wenig Wasser auf und setzte dieser Lösung dann Kalkmilch zu. Das Gemisch wurde hierauf der Destillation unterworfen und die übergehende Flüssigkeit in etwas Salzsäure aufgefangen. Alsdann wurde das mit Platinchloridlösung im Überschufs versetzte Destillat eingedampft und der Rückstand mit Ätheralkohol ausgezogen. Die hierbei verbleibende geringe Salzmenge liefs sich nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser durch die wohlausgebildete Oktaëderform leicht als Platinsalmiak kennzeichnen. Zu einer Platinbestimmung reichte die vorhandene Menge leider nicht aus.

Bei der Oxydation des Lupanins in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat hatte sich somit unter Entwickelung von Kohlensäure, neben einer geringen Menge Ammoniak, ein neutraler Körper, dem nach den analytischen Daten vorläufig die Formel $C_{15}H_{20}N_2O_3$ zukommt, sowie eine stickstoffhaltige Säure gebildet, welche beide noch einer weiteren Untersuchung unterworfen werden sollen.

Über Alkalicitrate.

Von Theod. Salzer.

(Eingegangen den 17. VII. 1891.)

Nach einer von mir in Liebig's Annalen (Bd. 223) aufgestellten Regel sollen die neutralen Salze mehr oder mindestens ebensoviel Krystallwasser binden können als die zugehörigen sauren Salze; zu den von mir damals erwähnten Ausnahmen gehört das Monokaliumcitrat; denn nach Heldt's Angaben (Liebig's Annalen Bd. 43 S. 157) soll Trikaliumcitrat 1 Molekül Wasser enthalten, Dikaliumcitrat wasserfrei krystallisieren, dagegen Monokaliumcitrat 2 Moleküle Krystallwasser binden können.

Die Richtigkeit der Heldt'schen Angabe konnte umsomehr von mir bezweifelt werden, weil Heldt das Salz irrtümlicherweise dadurch dargestellt hatte, dafs er „einer Auflösung des dreibasischen Salzes genau ebensoviel Citronensäure, als sie bereits enthielt, zugesetzt", also unrichtige Verhältnisse angewendet hatte.

Als neuen Beweis für die Gültigkeit meiner Regel erhielt ich denn auch das Monokaliumcitrat in wasserfreien Krystallen; daraus ergab sich denn die Notwendigkeit, auch die Formel des entsprechenden Natriumsalzes auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem sich bei dessen Darstellung derselbe Irrtum eingeschlichen hatte. Aufserdem erschien es aber auch sehr wünschenswert, die Formel des Trikaliumcitrats erneut festzustellen, weil nach Heldt dieses Salz erst bei 200° C. sein Krystallwasser abgeben sollte, und weil Fleischer in Bd. 9 S. 320 ff. des Archivs der Pharmacie (Jahrgang 1876) Bedenken gegen einige Heldt'schen Formeln geltend gemacht hatte und die alte Berzelius'sche Formel der Citronensäure verdreifacht haben wollte.

Herrn Professor Dr. E. Schmidt in Marburg, auf dessen Veranlassung Herr Dr. A. Partheil besonders zur Lösung der letzten Aufgabe einige Analysen ausführte, sage ich auch hier für seine sehr wertvolle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank.

1. Monokaliumcitrat,

$KC_6H_7O_7$.

Das Salz wurde dargestellt durch Auflösen von 8,4 g Citronensäure und 4 g Monokaliumkarbonat in 10 g Wasser, Verjagen der Kohlensäure bei gelinder Wärme und Einstellen in den Exsiccator.

Das Salz ist löslich in etwa $^1/_2$ Teil kochenden und etwas mehr als 2 Teilen kalten Wassers; es kann auf 150° C. erwärmt werden, ohne Gewichtsverlust zu erleiden und wird bei etwa 160° C. unter Aufblähen und Gelbfärbung zersetzt; es enthält kein Krystallwasser und hat das Molekulargewicht 230, so dafs 0,230 g Salz 20 ccm Zehntelnormalkali zur Neutralisation bedürfen.

Gefunden:	Berechnet:
0,200 g 17,4 bis 17,5 ccm	0,200 g 17,38 ccm

Herr Dr. A. Partheil schreibt über die von ihm ausgeführte Analyse:

0,2187 g Substanz bei 100° getrocknet und mit Kaliumdichromat gemischt lieferten bei der Verbrennung mittels Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,0642 g H_2O und 0,2511 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $KC_6H_7O_7$:
H = 3,26 Proz.	H = 3,04 Proz.
C = 31,31 „	C = 31,30 „

Das gleiche Salz erhielt ich bei einer zweiten ähnlichen Darstellung, und zwar als wesentlichen Bestandteil der ersten Krystallisation, als ich versuchte, das Salz nach Heldt's Angaben zu gewinnen; im letzten Falle war der Rest und die nachfolgende Krystallisation, wie nicht anders zu erwarten, Dikaliumcitrat.

$$K_3\bar{A} + H_3\bar{A} = KH_2\bar{A} + K_2H\bar{A}.$$

Immerhin wäre es denkbar, dafs das Monokaliumcitrat auch mit 2 Molekülen Wasser krystallisieren könnte, wenn es bei niederer Temperatur gewonnen würde, aber Heldt sagt ausdrücklich, dafs er die Lösung bei etwa 40° C.[1] verdunsten liefs; dazu kommt noch, dafs die Angaben Heldt's vielfach den Eindruck des Ungenauen oder Widersprechenden machen, in welcher Beziehung ich auf die Arbeit selbst verweisen mufs. Nur in betreff dieses Salzes sei erwähnt, dafs es Heldt als ein „Aggregat von ineinander gewachsenen, grofsen (vollkommen durchsichtigen), prismatischen Krystallen, deren Form sich nicht deutlich erkennen liefs", beschreibt.

Ferner soll das Salz ein „merkwürdiges" Verhalten in der Wärme zeigen: — „die Krystalle verloren bei 100° 13,81 Proz. — auf 100° erhitzt, schmilzt es in seinem Krystallwasser, und die zuletzt gummiartig werdende Flüssigkeit krystallisiert bis auf den letzten Tropfen zu einem Aggregat von konzentrisch gruppierten, spiefsigen Krystallen der Formel $KC_6H_7O_7$".

2. Dikaliumcitrat oder zweibasisch citronensaures Kali, $K_2C_6H_6O_7$.

Heldt erhielt dieses Salz in amorphen Rinden; nach Heufser bildet es monokline Krystalle; ich erhielt strahlig krystallinische Massen, welche Mutterlauge einschliefsen; diese Mutterlauge erstarrt dann leicht vollständig, weil das Salz äufserst leicht löslich ist. Wenn die Lösung nicht ganz genau die richtige Zusammensetzung hat, finden sich leicht Krystalle des einbasischen oder dreibasischen Salzes beigemischt. Das Dikaliumcitrat ist, wie auch Heldt's Analysen ergaben, wasserfrei; es kann auf 150° erhitzt werden, ohne nennenswerten Gewichtsverlust zu erleiden, und 1 g verlangt zur Neutralisation 3,70 ccm Normalkali, berechnet 3,73 ccm.

---

[1] Auch bei dieser Temperatur von mir dargestelltes Salz hatte immer wieder die Formel $KC_6H_7O_7$.

3. Trikaliumcitrat oder neutrales citronensaures Kalium,

$K_3C_6H_5O_7 + H_2O$.

Das Salz ist leicht durch Eindampfen einer mit Kaliumkarbonat neutralisierten Citronensäurelösung bis zur Salzhaut in schönen, hygroskopischem Krystallen darstellbar, welche in etwa $^3/_4$ Teilen Wasser von 15° löslich sind, auf 170° erwärmt werden können, ohne Verlust zu erleiden, bei weiterer Steigerung der Wärme auf 200° aber langsam 5,5 bis 5,7 Proz. Wasser verlieren. Erhitzen auf 230° ergab Heldt einen Gewichtsverlust von 8,4 bis von 8,5 Proz.

Da es immerhin zweifelhaft erschien, ob der Gewichtsverlust bei solch hoher Temperatur wirklich nur auf Krystallwasserverlust und nicht auf tiefer gehender Zersetzung beruht, führte Herr Dr. A. Partheil eine genaue Analyse des Salzes aus; derselbe schreibt darüber:

I. 0,1694 g Substanz verloren bei 100° 0,0011 g H_2O.
II. 0,2274 g derselben „ „ 100° 0,0015 g H_2O.

Dies Wasser ist hygroskopisches Wasser.

I. 0,1683 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten (wie bei Monokaliumcitrat verbrannt) 0,0346 g H_2O und 0,1372 g CO_2,
II. 0,2259 g lieferten 0,0476 g H_2O und 0,1864 g CO_2.

	Berechnet für $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$:	Gefunden Partheil:	Heldt:
H	2,16 Proz.	2,28; 2,34	2,27; 2,32 Proz.
C	22,22 „	22,23; 22,50	22,39; 22,18 „

Somit erscheinen die Bedenken Fleischer's nicht gerechtfertigt, aber das Wasser dürfte in Form von Hydroxyl $\left(\begin{array}{c}OH\\|\\-C-OK\\|\\OH\end{array}\right)$ gebunden sein. Die Thatsache, dafs das neutrale Kaliumcitrat beim Erhitzen auf 230° $^1/_2$ Molekül Wasser verliert und beim Auflösen in Wasser wieder Citrat liefern soll, mufs nicht durch die vielbestrittene Annahme von Berzelius,[1] dafs ein Doppelsalz von akonitsaurem und citronensaurem Kalium entsteht, erklärt werden; es ist vielmehr wahrscheinlich, dafs durch Wasseraustritt aus 2 Molekülen Citrat, und zwar durch Zersetzung der beiden Hydroxylgruppen, ein Dicitrat entsteht, welches dann durch Wasseraufnahme wieder in Citrat übergeht.

4. Mononatriumcitrat,

$NaC_6H_7O_7$.

Durch Einstellen einer konzentrierten wässerigen Auflösung von 8.4 g Citronensäure und 5,7 g Soda in den Exsiccator erhielt ich dieses Salz als mikrokrystallinisches Pulver, welches nach dem Pressen zwischen Fliefspapier weder beim Erwärmen auf 100° noch auf 150° mehr als etwas anhaftende Feuchtigkeit verliert und höheren Wärmegraden gegenüber noch etwas beständiger erscheint als das Monokaliumcitrat.

[1] Nach Löwig's Chemie II. Aufl., p. 194.

fünfte Molekül ist also entweder verschieden fest gebunden, oder wurde nur mehr zufällig (infolge von teilweiser Schmelzung im Krystallwasser) länger zurückgehalten.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium der Universität in Groningen.

I. Andromedotoxinhaltige Ericaceen.

Von Professor P. C. Plugge.

(Eingegangen den 11. IX. 1891.)

Seit meiner vorigen Mitteilung[1] über das Vorkommen von Andromedotoxin in verschiedenen Ericaceen fand ich Gelegenheit, noch eine Anzahl anderer Pflanzen dieser Familie auf die Anwesenheit des genannten giftigen Bestandteils zu untersuchen. Durch das eifrige Bemühen von Dr. Theod. Schuchardt in Görlitz empfing ich eine Anzahl Rhododendronspecies, n. l. *Rhododendron grande Wight*, *Rh. Falkoneri Hook.*, *Rh. barbatum Wall.*, *Rh. fulgens Roxb.*, *Rh. punicum Roxb. (Rh. arboreum Smith)*, nebst zwei Pierisarten: *Pieris formosa Don.* und *Pieris ovalifolia Don. (Andromeda ovalifolia Wall.)*, alle von dem Himalaya (Simla) kommend, weiter *Ledum latifolium Lam.*, *Pyrola maculata L.* und *Arctostaphylos glauca*, aus Nordamerika (Canada), *Arbutus Andrachne Sp.* (von Creta), *Arbutus Unedo L.* (der Riviera), *Arbutus Canariensis Lam.* (aus Genua) und *Erica arborea L.* (aus Südeuropa), ferner erhielt ich durch das Wohlwollen des bekannten Kinologen Mr. D. Hooper zu Ootacamund ein wenig Blattpulver der *Gaultheria fragrantissima Wall.*, aus dem sich leicht gut nachweisbare Quantitäten Methylsalicylat, jedoch kein Andromedotoxin abscheiden liefsen.

Selbst sammelte ich im Laufe dieses Sommers auf dem Montanvert (Montblanc) Blätter des Alpenröschens *(Rhododendron hirsutum L.)*. Schon früher war diese Pflanze von Dr. de Zaaijer[2] untersucht, der aber nur über eine sehr geringe Quantität (8 g) hatte verfügen können und überdies die Blätter eines in den Niederlanden gezüchteten Exemplars benutzte. Das Resultat von de Zaaijer's Untersuchung, nach

[1] Plugge, Dieses Archiv 1889 S. 164.

[2] de Zaaijer, Onderzoekingen over Andromedotoxine. Dissert. Groningen 1886.

welchem „wenn auch nicht mit absoluter, so doch mit ziemlich grofser Gewifsheit die Abwesenheit von Andromedotoxin in den Blättern von *Rhododendron hirsutum* festgestellt werden konnte", führte dazu, die genannte Pflanze, abweichend von allen anderen untersuchten Rhododendronspecies, unter die andromedotoxinfreien Ericaceen aufzunehmen.

Diese auffallende Abweichung machte es aber wünschenswert, die Untersuchung mit einer gröfseren Quantität der wild wachsenden Pflanze zu wiederholen. Ich benutzte zu dieser Untersuchung 50 g gelinde getrockneter Blätter und fand dabei, dafs das *Rhododendron hirsutum* ziemlich viel Arbutin enthält, aber in der That andromedotoxinfrei ist.

Zwar erhielt ich nach subkutaner Injektion eines beziehungsweise grofsen Restes der Chloroformausschüttelung bei einem Frosch Vergiftungssymptome, allein diese traten erst ca. drei Stunden nach der Injektion ein, bestanden aus Krämpfen, Abscheidung von Schleim aus dem Munde und geringer Respirationsstörung, Erscheinungen, die bald wieder verschwanden und völlig von den nach Vergiftung mit Andromedotoxin vorkommenden abwichen. Überdies gaben die Verdunstungsreste der Chloroformausschüttelung keine Reaktionen mit verdünnter und konzentrierter Salzsäure, ebensowenig mit 25proz. Phosphorsäure und mit verdünnter Schwefelsäure.

Zuletzt hat noch Herr J. Seewer (Internationale Apotheke zu Interlaken) die Gefälligkeit gehabt, mir Blätter des *Rhododendron ferrugineum L.* zuzusenden und mich hierdurch zu lebhaftem Danke verpflichtet. Die Untersuchung zeigte, dafs auch dieses die europäischen Alpen bewohnende Rhododendron andromedotoxinfrei, aber, wie viele andere Ericaceen, ericolinhaltig ist.

Die Abscheidung und das Erkennen durch chemische und physiologische Reaktionen geschahen bei allen jetzt untersuchten Pflanzen auf die schon früher von mir beschriebene Weise. Daher möchte ich mich auf eine tabellarische Übersicht der untersuchten Arten beschränken, wobei ich jedoch bemerken mufs, dafs die darunter befindlichen *Kalmia angustifolia L.* und *Monotropa uniflora L.* nicht von mir untersucht worden sind. Sie finden hier einen Platz unter den andromedotoxinhaltigen Ericaceen auf Grund einer Untersuchung, welche Alfred J. M. Laschè im pharmaceutischen Laboratorium der Universität zu Wisconsin ausgeführt und unter dem Titel: „Examination of some of the poisonous Ericaceae" in der „Pharm. Rundschau" (Bd. VII. 1889 S. 208) mitgeteilt hat.

Andromedotoxinhaltige Ericaceen.	Andromedotoxinfreie Ericaceen.
Andromeda japonica Thunb.	*Arbutus Andrachne L.*
„ *polifolia L.*	„ *canariensis Lam.*
„ *Catesbaei Wall.*	„ *integrifolia Lam.*
Azalea indica L.	„ *Unedo L.*
Cassandra calyculata Don.	*Arctostaphylos officinalis Wimm.*
(Andromeda calyculata L.)	*(Arbutus Uva Ursi L.)*
Kalmia angustifolia L.	*Arctostaphylos alpina Spreng.*
„ *latifolia L.*	„ *glauca.*
Monotropa uniflora L.	*Gaultheria procumbens L.*
Pieris formosa Don.	„ *fragrantissima Wall.*
„ *ovalifolia Don.*	*Clethra arborea Ait.*
(Andromeda ovalifolia Wall.)	„ *alnifolia L.*
Rhododendron ponticum L.	*Erica arborea L.*
„ *chrysanthum L.*	„ *vulgaris L.*
„ *hybridum Ker.*	*Chimophila umbellata Nutt.*
„ *maximum L.*	*(Pyrola umbellata L.)*
„ *Falkoneri Hook.*	*Pyrola maculata L.*
„ *grande Wight.*	„ *rotundifolia L.*
„ *barbatum Wall.*	*Ledum palustre L.*
„ *fulgens Hook.*	„ *latifolium Lam.*
„ *cinnabar. Roxb.*	*Rhododendron hirsutum L.*
„ *punicum Roxb.*	„ *ferrugineum L.*
(Rhodod. arboreum Smith.)	

II. Giftiger Honig von *Rhododendron ponticum.*

Von Professor P. C. Plugge.

Dafs der giftige Honig, welchen Xenophon in seiner Anabasis (Bd. IV, Kap. 8, §§ 19 bis 22) erwähnt, von den Bienen aus den Blumen von *Rhododendron ponticum* oder *Azalea pontica* gesammelt sei, wurde, schon lange bevor man den giftigen Bestandteil dieser Pflanze kannte, ziemlich allgemein angenommen. In dieser Ansicht wurde man bestärkt durch die Entdeckung des Andromedotoxins in verschiedenen Ericaceen und namentlich durch den Nachweis dieses giftigen Bestandteils in den Blättern, den besonderen Blumenteilen (Blumenkrone mit Staubfäden und Kelch mit Blumenstielen) und Samen von *Azalea indica* und *Rhododendron ponticum.*

Für die Richtigkeit der Behauptung, dafs der von Xenophon erwähnte Honig von Trebizonde seine Giftigkeit den Ericaceen entnehme, scheint auch die Beobachtung Dr. Stockman's in Edinburgh zu sprechen.

In einem sehr interessanten Artikel von J. C. Thresh: „Notes on Trebizonde Honey“[1] werden viele historische Einzelheiten über giftigen Honig mitgeteilt und zugleich die Untersuchungen eines im Jahre 1887 aus Trebizonde empfangenen Honigs erwähnt. Diese Quantität Honig war, nach Thresh, zu gering zu einer chemischen Untersuchung, weshalb er die durch Behandeln mit Bleiacetat und Ausschütteln mit Chloroform erhaltenen Reste dem Dr. Stockman zu einer physiologischen Untersuchung schickte.

Auf Grund dieser Untersuchung sagt Dr. Stockman u. a.: „On comparing its action on frogs with the action of andromedotoxin, as described by Plugge, there are certain points of agreement and disagreement. Both produce gradually deepening paralysis, and respiration is arrested, whilst the heart remains little or not at all affected; on the other hand the violent vomiting movements, and the very marked fibrillary twitchings of the muscles observed by Plugge were absent“.

Für Dr. Stockman, der schliefslich sehr geneigt scheint, das Andromedotoxin als Ursache der Giftigkeit dieses Honigs zu betrachten, mögen noch einige Zweifel bestanden haben; wir sind überzeugt, dafs einige Kontrollversuche mit reinem Andromedotoxin ihm den vollständigen Beweis würden geliefert haben. Das Ausbleiben der Brechbewegungen und der fibrillaren Zuckungen findet seine Erklärung in der Anwendung zu grofser Dosen von Andromedotoxin, wobei diese Erscheinungen, welche bei Vergiftung mit kleineren Dosen stets auftreten, nicht selten ausbleiben. Obschon man aus historischen Gründen glaubt annehmen zu dürfen, dafs der von Xenophon erwähnte giftige Honig von *Azalea pontica* herrühre, und es nach der Mitteilung von Ross[1] u. a.: „dafs noch heutzutage viel giftige Ericaceen in Trebizonde gefunden werden“ namentlich in Verbindung mit den Resultaten von Dr. Stockman's Untersuchungen sehr wahrscheinlich geworden war, dafs Trebizondehonig damals seine Giftigkeit einem Gehalt an Andromedotoxin verdankt habe, und auch jetzt noch verdanke, fehlte doch immer noch der experimentale Beweis für die Giftigkeit des authentischen Rhododendronhonigs. Die Erbringung dieses Beweises wurde mir diesen Sommer ermöglicht durch einige Versuche mit einer kleinen Quantität Honig, welcher, auf meine

[1] J. C. Thresh. The Pharm. Journ. and Transact. XVIII, 1887/88, p. 397.

Bitte, von einem meiner Schüler (Herr Tinkelenberg) mit grofser Sorgfalt aus dem im Hortus botanicus befindlichen *Rhododendron ponticum* gesammelt war.

Mit einer Anzahl sehr fein ausgezogener Glasröhren bewaffnet, mit denen der Honig aus den Blumen aufgesogen werden mufste, wurde die Konkurrenz mit den Bienen unternommen. Anfangs erhielten wir nur Spuren; aber nachdem, auf den Rat meines Kollegen Professor Moll, einige Blumenbüschel, mit feinem Nesseltuch umhüllt, für etwa einen Tag dem Besuch der Insekten entzogen waren, gelang es, etwa 1 g vollkommen farblosen und ganz durchsichtigen Honigs zu sammeln.

Durch folgende Versuche wurde nachgewiesen, dafs dieser Honig wirklich sehr giftig ist und dafs er seine Giftigkeit einem Gehalt an Andromedotoxin verdankt.

1. Durch Versuche an Fröschen (*Rana temporaria*) mit verschiedenen Quantitäten Honig (bei a 40, bei b 60 und bei c 90 mg Honig), der, in Wasser gelöst, subkutan injiziert wurde. Bei allen Tieren zeigten sich, bald nach der Einspritzung, Unregelmäfsigkeiten und schliefslich Stillstand der Respiration, heftiges Brechen (namentlich bei a und b) mit dem für Andromedotoxinvergiftung charakteristischen Stande der Hinterfüfse und dem ebenfalls sehr kennzeichnenden Reiben der Vorderfüfse über den Kopf.

Bei a wurde nur ein Anfang von Lähmung wahrgenommen, und nach dem Aufhören des besonders heftigen und wiederholten Brechens erholte das Tier sich ziemlich bald. Bei b und c waren auch die Lähmungserscheinungen sehr deutlich und dauerten bei b ungefähr 6, bei c mehr als 18 Stunden lang. Wiewohl auch der Frosch c, nach sorgfältiger Behandlung, sich wieder erholte, erhellte durch diesen Versuch, dafs nur ein wenig Honig mehr würde hingereicht haben, um eine letale Vergiftung zu verursachen.

Sicherlich wird man nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man die Dosis letalis für *Rana temporaria* auf 100 mg des Honigs setzt. Zieht man dabei in Betracht, dafs nach den Bestimmungen von Dr. de Zaaijer[1] die Dosis letalis des reinen Andromedotoxins 0,05 bis 0,1 mg für den Frosch beträgt, so würde daraus folgen, dafs der von mir untersuchte Rhododendronhonig 0,05 bis 0,1 Proz. Andromedotoxin enthalte.

[1] Ross. The Pharm. Journ. and Transact. XVIII (1887/88), p. 399.

2. Aus einem Teil des Honigs wurde, nach Verdünnung mit Wasser, durch Behandlung mit neutralem und basischem Bleiacetat, Entfernung des Bleies aus dem Filtrat vermittelst Na_2HPO_4 und Ausschüttelung mit Chloroform, ein Residuum für die chemische Reaktion hergestellt. Durch Lösung dieses Restes in 25proz. Phosphorsäure und Konzentrierung der Lösung durch Eindünstung auf dem Wasserbade entstand die für Andromedotoxin charakteristische Rotfärbung schwach, aber in hinreichendem Mafse beweisend.

3. Einer weifsen Maus wurden 25 mg Honig, in ein Stück Brot aufgenommen, vorgelegt. Das Tier fing sogleich zu essen an, doch liefs es das Brot auch bald wieder liegen, um erst nach vielen Stunden den Rest zu verspeisen. Da von einer anderen Maus, die ebenso lange gefastet hatte und zur Kontrolle beobachtet wurde, ein viel gröfseres Stück reinen Brotes sogleich verzehrt wurde, so scheint die ersterwähnte Maus nur durch Hunger genötigt worden zu sein, den Honig mit dem Brote einzunehmen.

Es zeigten sich denn auch bald nach dem ersten Genufs leichte Intoxikationserscheinungen. Das anfangs sehr bewegliche Tier blieb still und zusammengesunken sitzen, der Respirationsrhythmus schien verändert, das Tier machte eigentümliche Kopfbewegungen, wie sie bei Vergiftung durch Andromedotoxin gewöhnlich vorkommen, indem sich ab und zu Erschütterungen über den ganzen Körper zeigten. Dafs auch diese Maus sich erholte, kann nicht befremden, wenn man in Betracht zieht, dafs bei dem oben vorausgesetzten Gehalt (0,05 bis 0,1 Proz.) an Andromedotoxin im Honig, nur 0,0125 bis 0,025 mg — über viele Stunden verteilt — „per os“ dargereicht waren, während nach Dr. de Zaaijer 0,04 mg reinen Andromedotoxins, subkutan dargereicht, keine, dagegen erst 0,1 mg wohl letale Vergiftung verursacht.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche die Giftigkeit des Rhododendronhonigs nachgewiesen war, warf sich die Frage auf, ob dieser Honig für die Bienen unschädlich ist.

Zwei Versuche mit Hummeln in mit Gaze verschlossenen, grofsen Flaschen, von denen die eine — ceteris paribus — ein Uhrglas mit gewöhnlichem Bienenhonig, während die andere ein Uhrglas mit ein paar Tropfen Rhododendronhonig enthielt, lieferten keine überein-

[1] H. G. de Zaaijer. Onderzoekingen over Andromedotoxine. Dissert. Gron. 1886.

stimmenden Resultate. Während das Resultat eines ersten Versuches sehr stark für die Schädlichkeit des Honigs für die Bienen zu sprechen schien, gewährte ein zweiter Versuch, bei dem die Flaschen vertauscht wurden, nur eine ungewisse Auskunft. Da ich mein Material gegen Ende der Blütezeit gesammelt hatte und mein kleiner Vorrat gänzlich verbraucht war, mufste die Beantwortung dieser letzteren Frage bis auf weiteres ausgesetzt werden.

Schliefslich sei hier noch daran erinnert, dafs auch andere Ericaceen, in denen es mir gelang, Andromedotoxin nachzuweisen, einen giftigen Honig liefern können. In den vorerwähnten Notes von Thresh kommt darüber folgendes vor: „It may be interesting to note here that poisonous honey has also been found in North America, and that in a district where the kalmia grows luxuriantly. According to Barton a party of adventurers in New Yersey tried bee-rearing in order to obtain honey. The bees throve splendidly and produced honey in abundance, but it proved to be of a poisonous character, causing intoxication, dimness of sight, vertigo, etc., and in some cases vomiting, paralysis and death. Barton thinks the poison is derived from the kalmia, but also mentions andromeda, rhododendron, azalea and datura as possible sources".

Dafs auch der von Barton erwähnte Honig seine Giftigkeit dem Andromedotoxin verdankte, darf man auf Grund des Faktums schliefsen, dafs in den 4 genannten Geschlechtern der Ericaceen, *Kalmia, Andromeda, Rhododendron* und *Azalea,* Andromedotoxin von uns gefunden worden ist.

III. Reaktion auf Ceriumoxyduloxyd.

Von Professor P. C. Plugge.

Vor einiger Zeit wurde mir eine Untersuchung des Magens und des Mageninhalts eines Patienten aufgetragen, der, wie man voraussetzte, durch Vergiftung verstorben war. Obschon diese Untersuchung nicht zu der Entdeckung eines Giftes, das als Ursache des Todes betrachtet werden konnte, geführt hat, war sie doch insofern interessant, als sie Anlafs zu den nachstehenden Versuchen gab.

Bei genauer Durchsuchung des Mageninhalts fanden wir nämlich darin ein weifses, krystallinisches Pulver, das, wie die nähere Untersuchung zeigte, Ceriumoxalat war. Die vom Arzte eingezogene Aus-

kunft belehrte uns, dafs dem Patienten wirklich *Oxalas Cerosus* als Mittel zur Bekämpfung der heftigen Brechanfälle, woran er litt, eingegeben war.

Die Ermittelungsmethode bestand in der Zerstörung der organischen Stoffe mit Salzsäure und Kaliumchlorat, Abscheidung des Ceriums als weifses Oxydul-(Oxyd-)hydrat durch Ammoniumchlorid und Ammoniak[1] und Nachweis desselben durch die verschiedenen für Cerium angegebenen Reagentien. Hierbei wandte ich, als das bei weitem empfindlichste und am meisten charakteristische Reagens, eine Lösung von Strychnin in konzentrierter Schwefelsäure an.

Fügt man nämlich zu einer Spur des durch Alkalien präzipitierten, auf dem Filter fast getrockneten und danach in eine Porzellanschale gebrachten Ceriumoxyduloxydhydrats ein paar Tropfen der erwähnten Strychninlösung, so entsteht sogleich eine prächtig blaue Farbe, die bald verschwindet, um einer beständigeren kirschroten oder schwachroten Farbe zu weichen, je nach der Quantität des im Niederschlag enthaltenen Ceriumoxyduloxyds.

Da diese Reaktion, die umgekehrte Strychninreaktion nach Sonnenschein, sich mir im vorerwähnten Fall als sehr brauchbar erwies, schien es mir erwünscht zu sein, dieselbe etwas eingehender zu studieren. Es schien mir dies um so mehr angezeigt, als das Ceriumoxalat unter die Arzneimittel der *Pharm. Nederl. Ed. III.* aufgenommen ist (gröfste jedesmalige Gabe 100 mg, täglich 600 mg), da dieser Stoff nicht selten als Mittel gegen Vomitus, Dyspepsie, Magen- und Darmkatarrh, in Gaben von 50, 100, 300 mg(!) pro dosi und von 0,6 bis 1,0 g de die, verschrieben wird. Um die Empfindlichkeit dieser Reaktion zu bestimmen, wendete ich eine Lösung von 1 Teil Strychnin (resp. -Nitrat, -Sulfat) in 1000 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, sowie eine Lösung von Ceriumoxyduloxyd in einem geringen Übermafs verdünnter Schwefelsäure mit so viel Wasser vermischt an, dafs 1 ccm der Lösung 1 mg Ceriumoxyduloxyd enthielt,

[1] Bei den späteren Ermittelungsversuchen mit bekannten Quantitäten Ceriumoxalat (50—200 mg, in Honig oder Speise) fand ich zwar einige Male in der erhaltenen Flüssigkeit kein Cerium, konnte dasselbe in diesen Fällen jedoch nachweisen in dem beim Filtrieren der destruierten Mafse auf dem Filter zurückgebliebenen Reste, indem ich sie einfach trocknete, völlig zu Asche verbrennen liefs und die Asche nach Abkühlung mit dem Reagens übergofs.

Von dieser Ceriumlösung wurden jedesmal genau abgemessene Quantitäten in einer Porzellanschale verdunstet und nach Erkaltung des trockenen Rückstandes mit 2, 3 oder mehr Tropfen des Reagens übergossen. Die Verdunstungsrückstände von 10 und von 5 ccm Ceriumsulfatlösung wurden hierbei stark gefärbt, dagegen gaben die von 1 und selbst von $2^1/_2$ ccm dieser Flüssigkeit keine wahrnehmbare Färbung mehr. Gegen die Salze des Ceriums (-Sulfat, -Oxalat u. s. w.) ist daher diese Reaktion nicht besonders empfindlich. Mit der folgenden Änderung wird dieselbe aber so scharf, dafs man die Grenze der Empfindlichkeit auf 0,00001 g Ceriumoxyduloxyd setzen kann. Von der Lösung des Ceriumsalzes wird ein wenig, unter Beifügung so vieler verdünnten Natronlauge als nötig ist, um die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagieren zu lassen, in einer Schale verdunstet und der trockene Rückstand mit einigen Tropfen der Strychninlösung übergossen. Für sehr verdünnte und nur wenig freie Säure enthaltende Lösungen ist nur ein einziger Tropfen stark verdünnter Natronlauge hinreichend, so dafs das Übermafs an Alkali im trockenen Verdunstungsrückstande nur sehr wenig Schwefelsäure des zugefügten Reagens neutralisieren wird.

Bei dieser Ausführungsweise gab der Verdunstungsrückstand von einem Kubikcentimeter einer Lösung, die 1 Theil Ceriumoxydul auf 100 000 ccm enthielt (also 0,01 mg Ceriumoxydul) eine deutliche, jedoch schwache und bald verschwindende blauviolette Farbe. Der Verdunstungsrückstand von 10 ccm dieser Lösung (0,1 mg) verursachte unter obigen Bedingungen eine sehr starke Reaktion, erst blaufarbig und hierauf beständiger rotfarbig.

Während sehr kleine Quantitäten Ceriumoxalat durch Übergiefsen mit obigem Reagens nicht gefärbt werden, werden die gleichen Quantitäten dieses Salzes, nach vorhergehender Erhitzung oder auch nach Befeuchtung mit ein wenig verdünnter Natronlauge und Eintrocknen auf dem Wasserbade, sehr stark gefärbt. Dieses Verhalten bildet also eine geeignete Identitätsreaktion für das Präparat unserer Pharmakopöe.

Wie schon oben bemerkt wurde, kann man auch das Präzipitat, das aus den Lösungen der Ceriumsalze durch Alkalien abgeschieden ist, nach vorhergehendem Trocknen direkt zur Reaktion anwenden. So kann man durch Anwendung dieses Reagens auf das durch Ammoniumchlorid und Ammoniak in einer gemischten Lösung von Zn, Al und Ce

gebildete weifse Präzipitat leicht die Anwesenheit von Ce neben Al nachweisen. Dies gelingt aber **nicht direkt** in dem durch NH_4Cl, NH_3 und $(NH_4)_2S$ gebildeten weifsen Präzipitat, weil alsdann beim Übergiefsen mit obigem Reagens aus dem ZnS, H_2S frei wird, welches die Färbung sogleich stört, eventuell ihre Bildung verhindert.

IV. Das Alkaloid von *Sophora tomentosa L.*

(Vorläufige Mitteilung.)

Von P. C. Plugge.

(Eingegangen den 2. X. 1891.)

Unter mehreren interessanten Stoffen, welche Dr. Greshoff, der Chemiker des pharmakologischen Laboratoriums von s'Lands Plantentuin in Buitenzorg, die Güte hatte mir zu schicken, und wofür ich ihm hier nochmals meinen herzlichen Dank abstatte, fand sich ein Röhrchen mit einer geringen Menge (0,4 g) rotbrauner, dicker Flüssigkeit, nach der Aufschrift ein fast reines Alkaloid aus den Samen der zu den Papilionaceae gehörenden *Sophora tomentosa L.*

In seinem „Eerste Verslag van het onderzoek naar de plantenstoffen van Nederlandsch Indie" (Ersten Bericht über die Untersuchung von Pflanzenstoffen aus Niederländisch Indien) sagt Dr. Greshoff, dafs das in Rede stehende Alkaloid aus den Sophorasamen durch Digerieren des alkoholischen Extraktes des Samens mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkalischmachen des sauren Filtrats mit Soda und darauffolgendes Ausschütteln mit Äther bereitet ist. Da Greshoff weiter sagt, dafs er in einem der folgenden „Berichte" nähere Angaben über die chemischen Bestandteile von *Sophora tomentosa* mitzuteilen hofft, wurde das von mir empfangene Alkaloid hauptsächlich zu einer vorläufigen Untersuchung auf seine physiologische Wirkung verwendet. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Quantität Alkaloid in 100 ccm 90proz. Alkohols gelöst, wodurch eine vollkommen klare, jedoch gelbbraun gefärbte Flüssigkeit erzielt wurde. Durch Verdunstung genau abgemessener Quantitäten dieser Lösung erhielt ich Rückstände von bekanntem Gewicht, die sich als vollkommen löslich in Wasser erwiesen. Diese Verdampfungsrückstände wurden entweder direkt oder nach vorheriger Reinigung zu einer Anzahl Versuchen an Tieren (Fröschen, Mäusen und Kaninchen) benutzt.

Aus diesen Versuchen, deren nähere Beschreibung ich in dieser vorläufigen Mitteilung unterlasse, ergab sich, dafs das Sophoraalkaloid eine lähmende Wirkung ausübt, und dafs es an erster Stelle ein Gift für das centrale Nervensystem ist. Es hebt die willkürliche Bewegung auf zu einer Zeit, wo die peripherischen Nerven noch sehr gut reizbar sind; es lähmt — wahrscheinlich nach vorhergehender Reizung — das Respirationscentrum und verursacht demzufolge bei warmblütigen Tieren einen Tod durch Asphyxie. Die reflexvermindernde Wirkung des Giftes, die nach kleinen Dosen nur langsam eintritt, jedoch schon sehr gut bemerkbar ist zu einer Zeit, wo die Nerven ihre Reizbarkeit noch nicht verloren haben, scheint also an erster Stelle auf den centralen Teil des Reflexbogens — auf die Reflexganglien des Rückenmarks gerichtet zu sein. Allmählich nimmt aber auch die Reizbarkeit der Nerven ab, um schliefslich vollständig zu verschwinden, während die Muskeln noch sehr kräftig auf direkte Reize reagieren. Die Nervenlähmung, die anfangs central ist, pflanzt sich also allmählich nach der Peripherie fort. Namentlich diese Erscheinung der centrifugal fortschreitenden Paralysis, aber auch das ziemliche Intaktbleiben von Muskeln, Herz und Blutbewegung deuteten auf eine sehr grofse Übereinstimmung in der Wirkung des Sophoraalkaloids mit der des Cytisins, dem giftigen Alkaloid des *Cytisus*.

Die Möglichkeit, dafs das Sophoraalkaloid in der That nichts anderes als Cytisin ist, ergiebt sich, aufser durch die beschriebene Wirkung desselben, auch noch aus folgenden Erwägungen:

1. Der flüssige Zustand und die gelbbraune Farbe des Sophoraalkaloids könnten vielleicht im Einklang stehen mit der leichten Löslichkeit — Zerfliefslichkeit — des Cytisins, da nach den Angaben von v. d. Moer[1] ursprünglich farbloses Cytisin bei langem Aufbewahren in feuchter Luft sich gelb bis braun färbt und zerfliefst.

2. Die vollkommene Löslichkeit des Alkaloids in Wasser, in Alkohol und in Chloroform, das Faktum, dafs Äther die letzterwähnten Lösungen stark trübt, sowie weiter das Ausbleiben von Farbereaktionen mit konzentrierter H_2SO_4 in der Kälte und in der Wärme, mit konzentrierter HNO_3 in der Kälte und endlich die Fällbarkeit sehr verdünnter Lösungen in Wasser durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure und viele andere

[1] J. v. d. Moer. Über Cytisine. Diss. Groningen 1890, p. 18.

allgemeine Alkaloidreagentien sind sämtlich Eigenschaften, welche nicht verschieden sind von denen des Cytisins.

3. Auch das von Wood aus den Samen von *Sophora speciosa Benth.* isolierte Sophorin stimmt, wie ich aus der Beschreibung seiner Eigenschaften schliefsen darf, in vieler Beziehung, namentlich in der Art der physiologischen Wirkung und in der Eigenschaft durch Eisenchlorid rot gefärbt zu werden, sowohl mit Cytisin, als auch mit Greshoff's Alkaloid überein.

Um die Frage über die Identität des Sophorins und Cytisins, soweit es die geringe Quantität, worüber ich nur verfügen konnte, zuliefs, zu beantworten, wurde ein Teil dieses Alkaloids durch Verdunstung der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes mit salzsäurehaltigem Wasser, Ausschütteln mit Chloroform, Alkalischmachen mit Ammoniak und erneutes Ausschütteln mit Chloroform gereinigt. Einige Versuche an Fröschen bewiesen, dafs kein qualitativer Unterschied in der Wirkung zwischen dem so gereinigten und dem ursprünglichen Alkaloid bestand.

Auf eine Spur des gereinigten Alkaloids wurde hierauf die für Cytisin sehr charakteristische Reaktion v. d. Moer's mit Eisenchlorid und Wasserstoffperoxyd angewandt. Es entstand, wie bei dem Kontrollversuch mit Cytisin, eine sehr intensiv blaue Färbung; namentlich als ich nach der Angabe v. d. Moer's den eingedunsteten blauen Rest mit Ammoniak übergofs und alsdann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerte, erschien die blaue Färbung besonders schön.

Obgleich das Resultat dieser eigentümlichen Reaktion ein weiterer Beweis für die Identität des Sophorins mit dem Cytisin zu sein scheint, so kann doch der vollständige Beweis hierfür erst durch eine Schmelzpunktsbestimmung, Elementaranalyse und kryoskopische Bestimmung des reinen Alkaloids oder seiner Salze, sowie durch Gold- und Platinbestimmungen der Doppelverbindungen u. s. w. erbracht werden.

Da ich von meinem kleinen Vorrat Sophoraalkaloid zu wenig für derartige Untersuchungen übrig behielt, so benutzte ich die noch verfügbare Quantität zu einigen Versuchen über den Einflufs dieses Giftes auf die Abgabe von Sauerstoff im Blut.

Nach den Untersuchungen von Radziwillowicz besitzt nämlich Cytisin in noch höherem Mafse als das Strychnin das Vermögen, die Sauerstoffabgabe des Blutes bedeutend zu verzögern. R. sagt:[1]

---

[1] Radziwillowicz. Über Nachweis und Wirkung des Cytisins. Dissertat. Dorpat 1887.

„Das Cytisin verzögert (aber) die Sauerstoffabgabe der roten Blutkörperchen, das arterielle Blut wird nicht venös, sondern bleibt dabei längere Zeit arteriell als ohne Cytisin“. Wenn die aus vorstehenden Gründen vermutete Identität des Sophoralkaloids mit dem Cytisin in der That bestand, so mufste also auch erstgenannter Stoff diesen verzögernden Einfluſs auf die Reduktion des Oxyhämoglobins ausüben. Um dies zu untersuchen, füllte ich einige gut schliefsende Stopfenfläschchen mit verdünntem (1 : 100) Blut, welches vorher gut mit Luft geschüttelt war, indem ich Sorge trug, dafs keine Luftblasen zwischen der Flüssigkeit

Zeit der Wahrnehmung	Fläschchen a reines Blut	b reines Blut
Juli 9.: gefüllt 2 Uhr 10 Min.	2 Streif., sehr deutl.	2 Streif., sehr deutl.
„ Nachm. 6 „ — „	2 „ deutlich	2 „ deutlich
„ „ 10 „ — „	1 „ „	1 „ „
Juli 10.: Vorm. 8 „ 30 „	1 „ schwach	1 „ sehr schwach
Juli 11.: „ 9 „ 30 „	1 „ sehr schwach	1 „ äufserst „
Juli 12.: „ 2 „ 45 „	keine Streifen	keine Streifen

Es erhellt aus diesen Versuchen, die ich später noch mit genau bekannten Quantitäten der reinen Alkaloide wiederholen möchte, dafs auch hinsichtlich des die Reduktion verzögernden Einflusses auf das Oxyhämoglobin die Sophoraalkaloide mit dem Cytisin übereinstimmen.

Aus allen diesen mitgeteilten Gründen halte ich es für sehr wahrscheinlich, dafs das Alkaloid von *Sophora tomentosa* (Sophorin) identisch ist mit dem Alkaloid des Goldregens, dem Cytisin. Den endgültigen Beweis für diese Identität zu liefern, halte ich aber, wie ich schon bemerkte, noch für nötig. Ein Versuch, hierzu eine hinreichende Quantität Material zu erhalten, mifslang. Aus 200 g Samen, welche ich durch Vermittelung von Dr. Schuchardt empfing, konnte ich zwar genug Alkaloid isolieren, um obige Versuche über die physiologische Wirkung zu wiederholen und die chemischen Reaktionen noch einmal anzustellen, jedoch blieb nach den wiederholten Reinigungen desselben nicht genug zur Bestimmung von Schmelzpunkt, Molekulargewicht und Zusammensetzung übrig.

Da Dr. Greshoff in seinem mehrgenannten „Bericht“ erwähnt, dafs *Sophora tomentosa* zur ausgebreiteteren Untersuchung im

und dem Stöpsel übrig blieben. In dem Fläschchen d war dem verdünnten Blut ein wenig Strychninsulfat, in e eine Spur Cytisin und in f eine Spur Sopherinalkaloid zugefügt, während die Fläschchen a, b und c mit reinem, verdünntem Blut gefüllt wurden, dem ebensoviel destilliertes Wasser beigefügt war, als zur Lösung der Alkaloide in den erstgenannten Fläschchen benutzt war.

Sogleich nach der Füllung überzeugte ich mich durch Wahrnehmung mit dem Spektroskop, daß alle Flüssigkeiten die zwei Oxyhämoglobinstreifen sehr deutlich zeigten. Von Zeit zu Zeit wurde diese Wahrnehmung wiederholt, wobei ich folgendes bemerkte:

c reines Blut	d Blut mit Strychnin	e Blut mit Cytisin	f Blut mit Sopherin
2 Streif., sehr deutl.	2 Streif., sehr deutl.	2 Streif., sehr deutl.	2 Streif., sehr deutl.
„ deutlich	2 „ „ „	2 „ „ „	2 „ „ „
„ „	2 „ „ „	2 „ „ „	2 „ „ „
„ schwach	2 „ deutlich	2 „ „ „	2 „ „ „
äußerst schw.	keine Streifen	1 „ deutlich	1 „ deutlich
keine Streifen	„ „	1 „ schwach	1 „ schwach

Kulturgarten genüchtet wird, hoffe ich später Gelegenheit zu erhalten, die Identität des Sopherins und des Cytisins, die ich jetzt für sehr wahrscheinlich halte, noch endgültig beweisen zu können.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Straßburg.

Beitrag zur Anatomie des Stammes von *Strychnos Ignatii*.

Von J. E. Gerock, Assistent am Institute, und E. Bronnert, cand. pharm.

(Eingegangen den 4. VIII. 1891.)

In seinem Aufsatze über *Strychnos Ignatii* (Archiv der Pharmazie, Bd. 227, 1889, p. 145 u. f.) hat Flückiger unter anderem auch den anatomischen Bau des Holzes dieser Pflanze besprochen unter Zugrundelegung der von de Bary in seiner „Vergleichenden Anatomie der

Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne“[1] aufgestellten entwickelungsgeschichtlichen Anschauungen. Wie bekannt, finden sich vom zweiten bis dritten Jahre ab in dem Holze der Strychnosarten jene so treffend als „Inseln“ bezeichneten Gruppen von Bastelementen, die schon seit mehr als 2 Jahrzehnten den Botanikern bekannt sind, obgleich ihr morphologischer Charakter erst von de Bary festgestellt wurde. Dieser Forscher erklärte ihr Vorkommen inmitten des Holzes durch eine abnorme Thätigkeit des Cambiumringes, der stellenweise, stets aber nach innen, bald Holz, bald Bast bilden sollte.

Anläfslich seiner „Etude de la tige des dicotylédones“[2] widerlegte aber Hérail die Ansicht de Bary's auf Grund umfassender Untersuchungen und gab eine viel natürlichere Erklärung der Bildung jener Inseln.

Anfänglich fungiert nämlich das Cambium bei Strychnos in ganz normaler Weise, so dafs auf der Innenseite nur Holz, auf der Aufsenseite nur Bast gebildet wird, wenngleich letzterer schon von Anfang an nur in äufserst geringer Menge. Nach Verlauf von zwei bis drei Jahren aber zeigt das Cambium Eigentümlichkeiten, die höchst bemerkenswert sind und Hérail bereits den wahren Sachverhalt bei der Entstehung der isolierten Bastinseln vermuten liefsen. Das Holz erscheint nämlich zu dieser Zeit an seiner Peripherie an verschiedenen Stellen wellenförmig ausgebuchtet, und in den dadurch entstandenen Rinnen findet sich der ganze vorhandene Bast angesammelt. Allein, wie ausdrücklich hervorgehoben werden mufs, liegt er aufserhalb des Cambiums, das sich überall enge an das Holz anschmiegt und nur bei sorgfältigem Suchen erkannt werden kann.

Es ist diese Anordnung derart zustande gekommen, dafs das Cambium an einzelnen Stellen der Peripherie wenig oder kein Holz abscheidet, hingegen nun eine um so gröfsere Menge von Bastelementen. Indessen ist aber an den anderen Partieen des Cambiums in normaler Weise viel Holz entstanden, das die Bastgruppe seitlich einschliefst. Zwischen dieser und dem Holze liegt, letzterem fest angedrückt, das Cambium. Tritt schliefslich eine vollständige Umwallung der Bastpartie durch das Holz ein, so schliefst auch das Cambium zusammen und die Insel ist fertig. Dabei hat aber der äufsere Cambiumring momentan

[1] Siehe daselbst p. 469.

[2] Annales des sciences natur., Botan., 7ième série Tome II, 1885, p. 256.

eine Unterbrechung erlitten, die wieder ausgefüllt werden mufs. Es geschieht dies, indem die davorgelegenen dünnwandigen Zellen Teilungen eingehen und die Lücke ausfüllen, worauf auch sie die normale Thätigkeit aufnehmen und nach innen viel Holz, nach aufsen sehr wenig Bast entwickeln. Dieser Vorgang wiederholt sich, und so ist in einfacher Weise die definitive Erklärung der Bildung der im Holze gelegenen Bastinseln gegeben, die bei weiterer Thätigkeit des äufseren Cambiumringes immer tiefer in das Stamminnere versinken.

Bereits vor der Ringschliefsung hatte das die Bastinsel umhüllende Cambium an seiner der Stammperipherie zugekehrten Partie seine Thätigkeit eingestellt, und nur der am meisten dem Stamminnern zugekehrte Teil bekundet noch einige Lebensfunktion durch Neubildung von Siebelementen. Diese finden Raum, indem die äufseren, älteren Zellen absterben und nur noch durch die zurückbleibenden eingedrückten Membranen sich erkennen lassen. Übrigens ist bei aufmerksamer Beobachtung noch festzustellen, wenigstens in den jüngeren Inseln, dafs eine gewisse radiale Anordnung der nach innen zu gelegenen Elemente besteht, die direkt schon darauf hinweisen dürfte, dafs dort das Cambium gelegen haben mufste, und nicht, wie de Bary glaubte, aufsen. In ihrer ausführlichen Arbeit „Anatomy and Histogeny of Strychnos“[1] haben D. H. Scott und G. Brebner das Ergebnis der Hérail'schen Forschung für *Strychnos nux vomica* und *Strychnos spinosa* fast durchweg bestätigt.

Da Herr Professor Flückiger im Besitze des so schwer zu beschaffenden Materials von *Strychnos Ignatii Bergius* war und die Gefälligkeit hatte, uns dasselbe zu überlassen, so nahmen wir Veranlassung, auch bei dieser Pflanze die anatomischen Bauverhältnisse eingehender zu betrachten.

Fig. I stellt einen gröfseren Querschnitt des Stammholzes von *Strychnos Ignatii* dar. In *a* erkennt man die erwähnten eigenthümlichen Bastinseln. Grofse Gefäfse und sehr kleinzellige Holzfasern charakterisieren das Holz, das in schlängelnden Zügen durchsetzt wird von nicht mehr scharf differenzierten Markstrahlen. Meistens werden diese unterbrochen beim Auftreffen auf eine Bastinsel, erscheinen aber auf der entgegengesetzten Seite wieder. Die breiteren schliefsen stellenweise kleine Gruppen von Holzfasern ein (*b*). Die Bastinseln selbst

[1] Annals of Botany edited by Balfour. III (1889—90) p. 275.

bestehen aus dem älteren, nach aufsen gelegenen oblitterierten Teile, und dem inneren noch lebensfähigen. Ersterer erscheint auf dem Querschnitt als ein undeutliches Gewirr von aneinander gepreſsten Membranen, in dem in der Regel eine reichliche Ausscheidung von Calciumoxalat in sehr kleinen Krystallen stattgefunden hat. Letzterer setzt sich zusammen aus den Siebröhren und deren Geleitzellen, deren Bau auf dem Längsschnitte, Fig. II, besser zu ersehen ist.

Der oblitterierte Teil mit den Calciumoxalatkrystallen liegt in *c*. Die Siebröhren sind als sogenannte Gitterzellen gebaut. Ihre Enden sind schief zugespitzt und daselbst mit gewöhnlichen schiefen Siebapparaten versehen, wovon einige bei *d* sichtbar sind. Die Wand der Siebröhren ist in den meisten Fällen durch abgerundet viereckige, in Reihen übereinanderstehende Siebplatten gefeldert; seltener erstrecken sich die Siebe auf den ganzen Umfang der Röhre (*e*). Die Verdickungsleisten erscheinen dann als gerade oder schiefe wulstige Ringe im Innern der Röhre. Bei *f* liegt ein grofser Krystallschlauch, wie solche die Bastinseln in grofser Zahl begleiten; *g* sind durch den Schnitt mitgetroffene Gefäfse.

Genau dieselben Verhältnisse finden sich bei der Wurzel wieder. Die Rinde zeigt den typischen Bau der Strychnosrinden mit dem für die Loganiaceen charakteristischen Sklerenchymmantel. Wie die eingehendere Untersuchung von ungleichalterigem, selbst jüngstem Material gezeigt hat, besteht ein Unterschied in den anatomischen Verhältnissen zwischen den bisher untersuchten Strychnosarten und Strychnos Ignatii nicht.

Hervorzuheben ist aber doch, dafs das Gefäfssystem der kletternden *Strychnos Ignatii* sehr stark ausgebildet ist und aus sehr grofslumigen Elementen besteht. Desgleichen sind die Bastinseln im Verhältnis zu *Strychnos nux vomica* sehr zahlreich und grofs, und die Siebröhren äufserst zahlreich, was von *Strychnos Ignatii* nicht behauptet werden kann.

Erklärungen zu den Tafeln.

Fig. I.

a. Bastinseln.
b. Gruppen von Holzfasern in den Markstrahlen.

Fig. II.

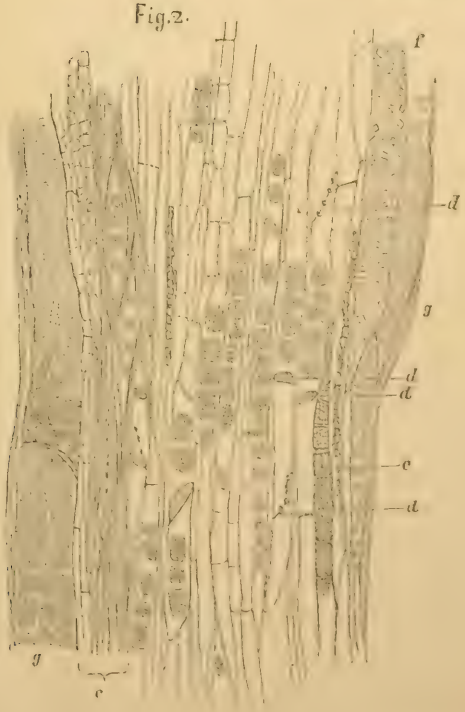
c. Oblitterierter Teil der Bastinsel.
d. Schiefe Siebplatten.
e. Zelle mit röhrenförmigen Sieben und wulstigen Verdickungen.
f. Krystallschlauch.
g. Gefäfse.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Strychnos Ignatii.

Fig.1.

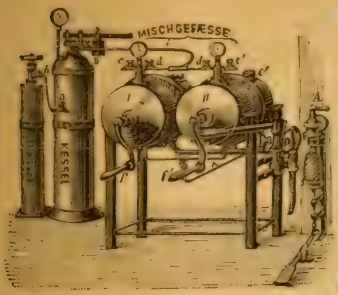
Fig.2.



E. Bronnert del.

Anzeigen.

Dieselben werden mit 40 Pfg. für die durchgehende und mit 25 Pfg. für die gespaltene Petitzeile oder deren Raum berechnet. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 3500 — Mk. 10. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.



E. ALISCH & Co.

Hofkupferschmiede,

BERLIN, Lindenstr. 20/21

empfiehlt

Mineralwasser-Apparate

mit Verwendung flüssiger Kohlensäure

von 200—2000 Mk. [3]

Ein Seitenstück zu Brehms Tierleben.

Soeben erschien der II. (Schluß-) Band von:

PFLANZENLEBEN

von Prof. Dr. A. Kerner v. Marilaun.

Das Hauptwerk des berühmten Pflanzenbiologen! Glänzend geschrieben, ausgezeichnet durch hohen innern Gehalt und geschmückt mit nahezu 1000 originalen Abbildungen im Text und 40 Chromotafeln von wissenschaftlicher Treue und künstlerischer Vollendung, bildet es eine prächtige Gabe für alle Freunde der Pflanzenwelt, ein Hausbuch edelster Art, das in der populärwissenschaftlichen Litteratur ohnegleichen dasteht.

Preis in 2 Halbfranzbänden gebunden 32 Mark.

Prospekte gratis durch alle Buchhandlungen.

Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig.

[32]

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäfse. [7]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

3000 Heilquellen-Analysen.

Von **Dr. Friedrich Raspe.** [19]

Auf 10 000 Theile berechnet. Lexikalische Form. In 20 Lieferungen à 1 ℳ. Z. bezieh. durch alle Buchhandlungen.

Wilh. Baensch Verlag in **Dresden.**

Wo herrscht Keuchhusten?

[3]

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in **Edenkoben.**

Verlag von **A. Hirschwald** in Berlin.

Soeben erschien:

Vorlesungen [20]
über
Pharmakologie
für Aerzte und Studirende
von Geh. Rath Prof. Dr. **C. Binz.**
Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage.
1891. gr. 8. 16 M.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

---

[8] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachstum.

Verlag von AUGUST HIRSCHWALD in Berlin.

Soeben erschien vollständig:

[23] **Handbuch**
der
allgemeinen und speciellen
Arzneiverordnungslehre.
Auf Grundlage
des Arzneibuchs für das Deutsche Reich (III. Ausgabe) u. der fremden neuesten Pharmacopöen
bearb. v. Prof. Dr. **C. A. Ewald.**
Zwölfte vermehrte Aufl. gr. 8. 18 ℳ.

Soeben ist erschienen: [18]

Grundlagen der Chemie
von **Prof. D. Mendelejeff.**

Lief. 5. Preis 3 Mark.

Dieses Heft enthält u. A. die Abhandlung über das **Periodische Gesetz.**
Lief. 6—8 (Schluss) erscheinen voraussichtlich im Laufe des Jahres.

St. Petersburg, 20. Juli 1891. **Carl Ricker's Verlagsbuchhandlung.**

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 8.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 30. Dezember.

INHALT.

Seite

W. Kwasnik, I. Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcadmium 569

W. Kwasnik, II. Über die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Metallsalze 573

(Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

A. J. Schilling, Falsche ostindische Ipecacuanha . . . 581

Robert Otto und **Dietrich Drewes,** Ein Doppelsalz aus Brommagnesium und Bromblei 585

(Mitteilung a. d. Laboratorium für synth. u. pharm. Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.)

W. Kubel, Zur Prüfung des Karlsbader Salzes . . . 588

H. Beckurts und **Paul Nehring,** Über die Bestandteile der Angosturarinde, der Rinde von *Cusparia trifoliata Engler* 591

Robert Otto und **Albert Holst,** Über Morphinkarbonsäureester 618

(Mitteilungen a. d. Laboratorium für synth. u. pharm. Chemie der techn. Hochschule in Braunschweig.)

Theodor Salzer, Zur Krystallwasserfrage 629

C. Rüdel, Über Berberisalkaloide 631

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

Eingegangene Beiträge.

E. Pieszczek, Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

E. Jahns, Über die Alkaloide der Arecanüsse.

W. Spring und **E. Bourgeois,** Jod und saures Natriumsulfit.

(Geschlossen den 30. XI. 1891.)

Anzeigen.

Soeben erscheint:

9000 Abbildungen.

16 Bände geb. à 10 M. oder 256 Hefte à 50 Pf.

16000 Seiten Text.

Brockhaus' Konversations-Lexikon.

14. Auflage.

600 Tafeln.

300 Karten.

120 Chromotafeln und 480 Tafeln in Schwarzdruck.

ARCHIV DER PHARMACIE.

229. Band, 8. Heft.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

I. Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcadmium.

Von W. Kwasnik.

(Eingegangen den 6. X. 1891.)

Im Anschluſs an meine Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink in alkoholischer Lösung[1] habe ich den Verlauf der gleichen Reaktion nunmehr auch bei Chlorcadmium studiert. Wie ich gezeigt habe, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf eine 10proz. alkoholische Lösung von Chlorzink ein Chlorzinkammon von der Formel $ZnCl_2.2NH_3$, welches beim Erhitzen die Hälfte seines Ammoniaks abgiebt und die Verbindung $ZnCl_2.NH_3$ zurückläfst.

Es war zu untersuchen, ob bei der groſsen Änlichkeit, welche die Cadmiumverbindungen mit den Zinkverbindungen haben, auf demselben Wege auch das entsprechende Chlorcadmiumammon zu erhalten sei.

Die vorhandenen Untersuchungen[2] von Croft, Schüler und von Hauer über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcadmium berücksichtigen nur das trockene Salz oder die wässerige Lösung, während Angaben über das Verhalten der alkoholischen Lösung fehlen.

Croft hat gefunden, daſs beim Leiten von Ammoniakgas über trockenes, wasserfreies Chlorcadmium, letzteres sechs Moleküle des Gases absorbiert und damit die — allerdings sehr unbeständige — Verbindung

[1] Arch. d. Pharm. Bd. 229, Hft. 4, 1891.

[2] Croft: The London a. Edinbourg philosophical magazine and Journ. of Science. July-Decembre 1842, Vol. 24, p. 555. On some salts of Cadmium. Schüler: Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, 88, p. 43. von Hauer: Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. Bd. XV., 1855, I., 31, Vortr. über einige Cadmiumsalze.

$CdCl_2.6NH_3$ bildet. Derselbe Körper soll nach Schüler auch erhalten werden, wenn man eine Lösung von Chlorcadmium mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und dann teilweise mit verdünnter Salzsäure sättigt; er behauptet zugleich, dafs dieses dasselbe Salz sei, welches man durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Chlorcadmium in Ammoniak erhalte. von Hauer hat bei diesem Verfahren jedoch einen Körper erhalten der nur zwei Molekel Ammoniak enthielt. Croft sagt ferner über die von ihm dargestellte Verbindung, dafs sie beim Stehen an der Luft vier Molekel Ammoniak verliere und in $CdCl_2.2NH_3$ übergeht. Da der Verlust noch weiter geht, wenn das Salz bei erhöhter Temperatur getrocknet wird, so trocknete es von Hauer zwischen Fliefspapier und fand nun genau die Zusammensetzung $CdCl_2.2NH_3$.

Die Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Chlorcadmiums wurde von mir in derselben Weise ausgeführt, wie ich es bei der Darstellung des Chlorzinkammons beschrieben habe. Um eine störende Einwirkung des an das Chlorcadmium gebundenen Krystallwassers möglichst zu beseitigen, wurde Cadmiumkarbonat in Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand zerrieben und nochmals auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis ein staubtrockenes Pulver resultierte. Dieses wurde sofort in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung von dem zurückbleibenden basischen Salze abfiltriert und nun in die Lösung so lange Ammoniakgas eingeleitet, bis dieselbe nichts mehr aufnahm. Der sofort entstehende Niederschlag war im Überschufs des Ammoniaks nicht löslich. Derselbe wurde nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und bei 50° im Luftbade getrocknet.

Ich erhielt so als Reaktionsprodukt ein weifses, mikrokrystallinisches Pulver, welches in allen seinen physikalischen Eigenschaften dem Chlorzinkammon vollkommen gleicht. Eine qualitative Untersuchung ergab als Bestandteile Cd, Cl, NH_3.

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Substanz in schwach salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und in der erwärmten Lösung das Cadmium durch kohlensaures Kalium gefällt. Nach dem Glühen wurde es als CdO gewogen. Das Chlor wurde gewichtanalytisch als Chlorsilber bestimmt. Das Ammoniak wurde durch Platinchlorid gefällt und hierauf das Ammoniumplatinchlorid durch Glühen in Platin übergeführt. Aus dem zurückbleibenden Platin wurde die Menge des Ammoniaks berechnet.

Cadmiumbestimmung.

I. 0,3060 Substanz gaben 0,1824 CdO = 0,1595 Cd
II. 0,4591 „ „ 0,2736 CdO = 0,2393 Cd

Chlorbestimmung.

I. 0,2766 Substanz gaben 0,3644 AgCl = 0,0898 Cl
II. 0,5532 „ „ 0,7292 AgCl = 0,1802 Cl

Ammoniakbestimmung.

I. 0,4060 Substanz gaben 0,3450 met. Pt = 0,594 NH_3
II. 0,2700 „ „ 0,2300 met. Pt = 0,396 NH_3

Danach stellt sich das Verhältnis zwischen

$$Cd : Cl : NH_3 = 1 : 2 : 2.$$

Als Formel ergiebt sich daher $CdCl_2 . 2NH_3$.

	Berechnet für $CdCl_2 . 2NH_3$:	Gefunden I.	Gefunden II.	Im Mittel:
Cd	51,62	52,11	52,13	52,12
Cl	32,72	32,46	32,57	32,52
NH_3	15,66	14,63	14,78	14,71
	100,00			99,35

Das hier dargestellte Chlorcadmiumammon ist also vollkommen analog wie das Chlorzinkammon zusammengesetzt und kann, wie dieses, als ein Substitutionsprodukt des Chlorammons aufgefafst werden

$$Zn \begin{cases} H_3NCl \\ H_3NCl \end{cases} \qquad Cd \begin{cases} H_3NCl \\ H_3NCl \end{cases}$$

Chlorzinkammon. Chlorcadmiumammon.

Bei der in vieler Beziehung so vollkommenen Übereinstimmung beider Verbindungen war es von Interesse, zu untersuchen, ob das Chlorcadmiumammon sich gegen höhere Temperaturen ebenso verhalten werde, wie die entsprechende Zinkverbindung, umsomehr als der Körper $CdCl_2 . NH_3$ sich nirgends erwähnt findet.

Das weifse Pulver wurde in eine Retorte von schwer schmelzbarem Glase gebracht und dieselbe zunächst in allen ihren Teilen schwach erwärmt, bevor mit dem eigentlichen Erhitzen begonnen wurde. Der Hals der Retorte war thunlichst geneigt, um ein schnelles Abfliefsen des entstehenden Destillates zu ermöglichen, und als Vorlage waren kalte Glasplatten gewählt, auf denen sich das Destillat gut ausbreitet, wodurch eine schnelle Abkühlung und ein leichtes Loslösen des Präparates begünstigt wird. Die Erscheinungen bei dieser Behandlung des Chlorcadmiumammons waren genau dieselben wie bei der Zinkverbindung. Auch hier bildeten sich zuerst weifse Nebel, gleichzeitig trat Ammoniakgeruch auf, allmählich sank das Pulver zusammen und schmolz unter

steter Abgabe von Ammoniak zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen in ruhiges Kochen kam und vollständig überdestillierte. Das Destillat erstarrte auf den vorgelegten Glasplatten sofort zu einer schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen, glasigen Masse, welche sich von der entsprechenden Zinkverbindung nur durch ihre gröfsere Luftbeständigkeit unterschied. Während die Zinkverbindung leicht Feuchtigkeit anzieht, ist die Cadmiumverbindung weit weniger hygroskopisch. An trockener Luft lassen sich beide lange Zeit unverändert aufbewahren.

Cadmiumbestimmung.

I. 0,3031 Substanz gaben 0,1921 $CdO = 0{,}1679$ Cd.
II. 0,6024 „ „ 0,3844 $CdO = 0{,}3363$ Cd.

Chlorbestimmung.

I. 0,3989 Substanz gaben 0,5728 $AgCl = 0{,}1418$ Cl.
II. 0,5980 „ „ 0,8592 $AgCl = 0{,}2127$ Cl.

Ammoniakbestimmung.

I. 0,4406 Substanz gaben 0,4875 $PtCl_4 . 2NH_4\,Cl = 0{,}0371$ NH_3.
II. 0,6607 „ „ 0,7312 $PtCl_4 . 2NH_4\,Cl = 0{,}0556$ NH_3.

Berechnet für $CdCl_2 . NH_3$:		Gefunden:		Im Mittel:
		I	II	
Cd	56,00	55,39	55,83	55,58
Cl	35,50	35,54	35,52	35,53
NH_3	8,50	8,42	8,41	8,42
	100,00			99,53

Es geht aus diesen Analysen hervor, dafs bei der Destillation des Chlorcadmiumammons dasselbe Resultat erhalten wird, wie bei der Zinkverbindung, es spaltet sich die Hälfte des Ammoniaks ab, der Rest ist dann unzersetzt flüchtig, der Prozess vollzieht sich nach der Gleichung

$$Cd\begin{cases}H_3NCl\\H_3NCl\end{cases} = NH_3 + Cd\begin{cases}H_3NCl.\\Cl\end{cases}$$

Interessant ist ferner die Beobachtung, dafs die schon beim metallischen Zink und Cadmium hervortretende verschiedene Flüchtigkeit sich auch auf die hier dargestellten Verbindungen überträgt. Während bei der Destillation des Chlorzinkammons die Flamme eines kräftigen Dreibrenners erforderlich ist und die Temperatur bis zur Rotglühhitze gesteigert werden mufs, um die geschmolzene Verbindung überzutreiben, vollzieht sich derselbe Prozefs bei der Cadmiumverbindung mit Leichtigkeit schon bei Anwendung eines gewöhnlichen Bunsenbrenners.

Breslau, im September 1891.

II. Über die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Metallsalze.

Von W. Kwasnik.

Wir besitzen in dem Baryumsuperoxyd einen vorzüglichen Sauerstoffüberträger, der es uns gestattet, den Sauerstoff der Luft beliebig zu fixieren und bei Bedarf wieder in Anwendung zu bringen. Erhitzt man Baryumoxyd in einem Luftstrom zur dunklen Rotglut, so nimmt es den Sauerstoff der Luft auf und verwandelt sich in Baryumsuperoxyd, welches bei höherer Temperatur wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt; erniedrigt man dann die Temperatur und leitet wieder Luft darüber, so entsteht wiederum das Superoxyd, aus dem, wie oben, Sauerstoff erhalten werden kann. Diese Methode, welche zwar grofse Mengen von Sauerstoff liefert, hat jedoch nur praktisches Interesse für die technische Darstellung des Sauerstoffs im grofsen, im Laboratorium und zu Demonstrationszwecken wird sie kaum zur Anwendung gelangen. Durch einen ähnlichen Kreislauf chemischer Prozesse, bei welchem die Kohlensäure als zerlegendes Agens auftritt, liefert auch das von Kafsner in neuerer Zeit entdeckte Calciumorthoplumbat[1] beliebige Mengen von Sauerstoff und beginnt wegen der Handlichkeit und Billigkeit der Methode ein ebenbürtiger Konkurrent des Baryumsuperoxyds zu werden. Doch auch die Benutzung von Calciumplumbat wird sich nur da empfehlen, wo Sauerstoff in grofsen Mengen gebraucht wird. Zu Vorlesungsversuchen und Schulexperimenten, wo man unter Vermeidung von langen Vorbereitungen schnell kleinere Mengen des Gases darstellen will, eignet sich dagegen vorzüglich die gleichfalls von Kafsner angegebene Methode der Sauerstoffgewinnung aus Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium.[2] Es wird ein in äquivalenten Verhältnissen dargestelltes Gemisch von Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium mit kaltem Wasser übergossen, und sofort tritt eine heftige Entwickelung von Sauerstoff ein. Man gewinnt nach diesem Verfahren Sauerstoff ohne jede Anwendung von Wärme, aufserdem kann das Reaktionsprodukt durch einfache chemische Operationen zu Ferricyankalium regeneriert werden — zwei Vorzüge, welche die Anwendung

[1] Arch. d. Pharm. 1890, 228, p. 109.
[2] Arch. d. Pharm. 1890, 228, p. 432.

dieser Methode empfehlen. Aufser der praktischen Verwendbarkeit dieser Reaktion beansprucht auch die Art der Umsetzung unser Interesse. Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$BaO_2 + K_6Fe_2(CN)_{12} = O_2 + K_6Ba[Fe(CN)_6]_2.$$

Demnach entsteht aus dem Ferricyankalium eine Ferroverbindung, in welche gleichzeitig Baryum eintritt, während der ganze an Baryum gebundene Sauerstoff frei wird.

Es lag nun der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob es eine spezifische Eigenschaft des Ferricyankaliums sei, den Sauerstoff des BaO_2 frei zu machen, oder ob diese Eigenschaft auch anderen Eisenoxydsalzen zukommt.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde zunächst die Einwirkung von Eisenchlorid auf BaO_2 studiert. In einem Erlenmeyer'schen Kolben mittlerer Gröfse wurde etwas BaO_2 mit der zehnfachen Menge Wasser angeschlemmt und nach einiger Zeit Eisenchloridflüssigkeit hinzugethan. Fast augenblicklich begann eine heftige Gasentwickelung, ein glimmender Holzspan wurde sofort entzündet; gleichzeitig färbte sich die Mischung braun und wurde stark verdickt. Wurden noch weitere Mengen von Eisenchlorid zugesetzt, so erstarrte der ganze Kolbeninhalt, und die Gasentwickelung hörte auf; ein geringer Wasserzusatz förderte jedoch sofort die Reaktion von neuem, welche so lange andauerte, bis das BaO_2 vollständig aufgebraucht war. Die Menge des namentlich im Anfange sich stark entwickelnden Sauerstoffs ist hinreichend, um eine angeglühte Uhrfeder zur Verbrennung zu bringen.

Auf Grund dieser Erscheinungen war ich zunächst geneigt, eine vollständige Analogie beider Reaktionen anzunehmen, so dafs nach der oben entwickelten Formel hier der Vorgang folgender hätte sein müssen:

$$BaO_2 + Fe_2Cl_6 = O_2 + (Fe_2BaCl_6).$$

Jedoch war weder im Filtrat, noch im Niederschlage eine Oxydulstufe des Eisens nachzuweisen. Das Eisenchlorid hatte daher zwar mit dem Ferricyankalium die Eigenschaft gemein, aus dem BaO_2 Sauerstoff frei zu machen, jedoch mufste der dieser Erscheinung zu Grunde liegende Verlauf der Reaktion in beiden Fällen ein wesentlich verschiedener sein.

Um die Umsetzung zwischen Eisenchlorid und BaO_2 aufzuklären, wurde der oben beschriebene Versuch wiederholt und nach dem jedesmaligen Aufhören der Gasentwickelung neue Mengen von Eisenchlorid

zugesetzt, um alles BaO_2 in Reaktion zu bringen. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt, aufgekocht, heifs filtriert und der Niederschlag sorgfältig gewaschen. Sowohl der Niederschlag, als auch das Filtrat wurden getrennt untersucht. Ersterer bestand, abgesehen von einigen aus dem BaO_2 stammenden Verunreinigungen von Baryumsulfat, Kieselsäure (es war ein zum technischen Gebrauch bestimmtes, 75 proz. Präparat angewandt worden) lediglich aus Eisenhydroxyd, während in dem gelb gefärbten Filtrat Eisen, Baryum und Salzsäure nachgewiesen wurden.

Ein zweiter Versuch wurde so angestellt, dafs das BaO_2 mit einer unzureichenden Menge von Eisenchlorid behandelt wurde. Hier bestand der Niederschlag aus überschüssigem BaO_2 und Eisenhydroxyd, während das farblose Filtrat nur Chlorbaryum gelöst enthielt. Aus diesen beiden Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dafs in keinem Falle eine Doppelverbindung von Baryum und Eisen gebildet wird, ebensowenig wie eine Reduktion des Eisens stattfindet. Als einzige Möglichkeit für die Umsetzung bleibt demnach die Gleichung:

$$6BaO_2 + 2Fe_2Cl_6 + 6H_2O = 3O_2 + 2Fe_2(OH)_6 + 6BaCl_2.$$

Während also das Ferricyankalium sämtlichen Sauerstoff des BaO_2 freimacht, gewinnt man durch Einwirkung von Eisenchlorid nur die Hälfte desselben.

Die interessanten Resultate, welche ich mit dem Eisenchlorid erhalten hatte, ermutigten zu weiteren Versuchen; ich dehnte daher meine Untersuchung auch auf andere Eisensalze und die Salze der Eisengruppe im allgemeinen aus. Weitere Versuche ergaben ferner, dafs BaO_2 auch mit Salzen, welche aufserhalb der Eisengruppe stehen, in Reaktion tritt. dafs somit seine Reaktionsfähigkeit gegen Metallsalze überhaupt eine allgemeinere ist, als man bisher annahm. Infolge dieser Beobachtung erstreckte sich meine Untersuchung allmählich auf das Verhalten sämtlicher Metallsalze gegen BaO_2.

Der Versuch wurde in allen Fällen in gleicher Weise ausgeführt. Immer wurde das BaO_2 zunächst einige Zeit der Einwirkung des Wassers ausgesetzt, um die Bildung von Baryumsuperoxydhydrat herbeizuführen, da das BaO_2 als solches kaum in Reaktion tritt, wenigstens habe ich die Bemerkung gemacht, dafs trockenes BaO_2 mit Salzlösungen übergossen erst nach einiger Zeit Sauerstoff entwickelt, während dieselben Salzlösungen mit zuvor angeschlemmtem BaO_2 sofort das Gas

liefern. Der Nachweis des Sauerstoffs wurde durch Entzünden eines glimmenden Holzspans geführt. Der Verlauf der Reaktion konnte in den meisten Fällen in derselben Weise verfolgt werden, wie ich es beim Eisenchlorid beschrieben habe; abweichende Versuche sind bei den betreffenden Metallen besonders erwähnt. Zuweilen kann die Stärke der Reaktion durch ein schwaches Anwärmen wesentlich befördert werden; die nachfolgenden Angaben beziehen sich jedoch auf den Verlauf der Reaktion ohne jede Anwendung von Wärme. Nebenbei erwähne ich hier, dafs ein Erhitzen bis zum Kochen in allen Fällen fehlerhaft wäre, da BaO_2 schon beim Kochen mit Wasser in Baryumhydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Enthält das BaO_2 viel Baryumkarbonat oder wird solches während des Versuches unter dem Einflufs der Luft gebildet, so beobachtet man nicht selten eine lästige Schaumbildung, welche den Nachweis des Sauerstoffs erschwert. In diesem Falle beseitigen einige Tropfen Alkohol meistens den Übelstand. Setzt man etwas mehr Alkohol zu, so reifst der entweichende Sauerstoff, namentlich wenn das Gemisch durch Verbrennungsversuche erwärmt wird, zuweilen Alkoholdämpfe mit sich, was dann beim Anzünden zu kleinen, jedoch ungefährlichen Explosionen Veranlassung giebt.

Im vorstehenden habe ich die allgemeinen Versuchsbedingungen vorausgeschickt, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden und trete nun an die einzelnen Reaktionen selbst heran.

Zunächst wurden nur Salze in Betracht gezogen, die selbst in Wasser löslich sind und auch lösliche Baryumverbindungen geben. Hierhin gehören die meisten Chloride, Nitrate und Acetate. Da eine Verschiedenheit dieser Säuren in Bezug auf den Verlauf und die Stärke der Reaktion nicht vorhanden ist, so habe ich nur bei einzelnen Metallen alle drei Salzreihen geprüft, bei anderen habe ich nach freier Wahl bald diese, bald jene Verbindung herausgegriffen.

Die Salze des K, Na, Li, des Ammons, des Ba, Ca, Sr wirken auf BaO_2 gar nicht ein. Auch beim Erwärmen findet nicht die geringste Gasentwickelung statt.

Die erste Einwirkung wurde bei Magnesiumsalzen beobachtet, die Gasentwickelung beginnt erst nach längerer Zeit und ist von Anfang an sehr schwach. Erst nachdem das Gas sich einige Zeit angesammelt hat, bemerkt man ein schwaches Aufglimmen des Holzspans.

Zink- und Cadmiumsalze wirken im Vergleich zu den Magnesiumsalzen schon bedeutend besser ein, obwohl die Gasentwickelung auch

hier noch eine mäfsige ist. Die Farbe der Mischung verändert sich wie bei den vorigen nicht.

Nickel- und Kobaltsalze liefern eine kräftige Gasentwickelung. Das Gemisch nimmt die Farbe der betreffenden Hydroxyde an.

Die Metalle der Eisengruppe Fe, Mn, Cr, Al verhalten sich analog dem Eisenchlorid. Unter Bildung der betreffenden Hydroxyde wird die Hälfte des im BaO_2 enthaltenen Sauerstoffs frei gemacht; die Gasentwickelung beginnt fast augenblicklich und ist ziemlich stürmisch, sorgt man durch öfteres Umschütteln für eine bessere Verteilung des am Boden liegenden BaO_2, so ist die Reaktion in wenigen Minuten beendet.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Oxydulsalze dieser Gruppe, welche ein abweichendes Verhalten zeigen. Als Typus wurde Eisenchlorür gewählt. Während Eisenchlorid mit BaO_2 sofort im Augenblick des Zusammenbringens eine stürmische Gasentwickelung giebt, ist dies beim Oxydulsalz nicht der Fall. Man beobachtet, dafs die helle Farbe der Mischung allmählich in ein dunkles Braun übergeht und erst dann eine lebhafte Gasentbindung beginnt. Untersucht man Niederschlag und Filtrat in derselben Weise wie beim Eisenchlorid, so erhält man dieselben Resultate wie dort. Das Ergebnis ist dasselbe, gleichviel, ob ein Oxydulsalz oder ein Oxydsalz angewandt wird. Die Reaktion verläuft also hier in zwei Phasen, zuerst wird das Oxydulsalz in die höhere Oxydationsstufe verwandelt, und diese wirkt dann auf das BaO_2 in der gewöhnlichen Weise ein. Dieser Prozefs findet durch nachstehende Gleichung seinen Ausdruck:

$$4\,FeCl_2 + 4\,BaO_2 + 6\,H_2O = 2\,Fe_2(OH)_6 + 4\,BaCl_2 + 2\,O.$$

Es entwickelt sich daher hier nur der vierte Teil des Sauerstoffs des BaO_2.

Cuprisalze geben mit BaO_2 sofort eine starke Gasentwickelung ohne Reduktion zu Kupferoxydul. Der chemische Vorgang bei der Umsetzung derselben läfst sich leicht nachweisen, wenn man einen Überschufs des BaO_2 anwendet und nach Beendigung der Reaktion das Gemisch kocht. Die hellblaue Farbe desselben geht dann in Schwarz über, das farblose Filtrat ist kupferfrei und enthält nur das entsprechende Barytsalz.

Während die bisher erwähnten Salze die Hälfte oder den vierten Teil des an Baryum gebundenen Sauerstoffs unter gleichzeitiger Bildung

ihrer Hydroxyde frei machen, zeigt die Gruppe der Edelmetalle ein wesentlich anderes Verhalten gegen BaO_2. Untersucht wurde Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Silbernitrat, Silberacetat, Goldchlorid, Platinchlorid.

Quecksilbersalze geben mit BaO_2 sofort eine starke Reaktion; unter Abgabe von Sauerstoff färbt sich das Gemisch immer dunkler, indem sich am Boden des Gefäfses metallisches Quecksilber in Form eines grauschwarzen Pulvers abscheidet. Löst man das überschüssige BaO_2 in verdünnter Salzsäure und überläfst nun den Quecksilberniederschlag längere Zeit der Ruhe, so gelingt es bisweilen, eine metallische Quecksilberkugel zu erhalten.

$$HgCl_2 + BaO_2 = BaCl_2 + Hg + O_2.$$

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Silbersalze. Dieselben geben mit BaO_2 unter heftiger Sauerstoffentwickelung einen schwarzen Niederschlag, der sich nur zum sehr geringen Teil in Ammoniak löst. Entfernt man das überschüssige BaO_2 durch verdünnte Salzsäure, so bleibt reines metallisches Silber in Form eines grauen Pulvers zurück. Die Entstehung der kleinen Menge von Silberoxyd läfst sich auf die in keinem käuflichen Superoxyd fehlende Verunreinigung durch Ätzbaryt zurückführen. Auf ebendieselbe Weise scheidet sich aus den Goldsalzen metallisches Gold als braunschwarzes Pulver ab und kann durch Schmelzen im Knallgasgebläse als Metallkorn erhalten werden. Wendet man verdünnte Goldlösungen an und überläfst die Reaktion möglichst der Ruhe, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie bei der Reduktion der Goldsalze durch Oxalsäure. Die Flüssigkeit nimmt zuerst einen blauen Farbenton an, und nach einiger Zeit wird das Gold in Form eines glänzenden Metallspiegels an den Gefäfswandungen abgeschieden. Der Prozefs vollzieht sich im Sinne nachstehender Gleichung:

$$2AuCl_3 + 3BaO_2 = 3BaCl_2 + 2Au + 3O_2.$$

Da alle diese Reaktionen sich bisher glatt vollzogen hatten, mufste es umsomehr überraschen, dafs Platinchlorid in seinem Verhalten gegen BaO_2 eine Ausnahme zeigte. Wohl entwickelte sich auch Sauerstoff bei der Einwirkung von Platinchlorid auf BaO_2, allein eine Abscheidung von metallischem Platin, wie anzunehmen gewesen wäre, fand nicht statt. Die Flüssigkeit war auch auf Zusatz eines grofsen Überschusses von BaO_2 noch immer gelb gefärbt, ebensowenig führte Erwärmen zu

einem anderen Resultat. Das Filtrat enthielt Pt, Ba, Cl. Dieselben Bestandteile wurden auch in dem Niederschlag gefunden, metallisches Platin war jedoch nicht vorhanden. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeengt und mit absolutem Alkohol versetzt. Sofort entstand ein hellorangefarbener Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Waschen in Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde zur Krystallisation gebracht und die Krystalle der Analyse unterworfen; sie enthielten Pt, Ba, Cl, es war also die dem Kaliumplatinchlorid entsprechende Doppelverbindung, das Baryumplatinchlorid, entstanden, was auch eine quantitative Analyse bestätigte.

0,6891 Substanz gaben nach dem Glühen und Auswaschen 0,2012 met. Pt.

Berechnet für $PtCl_4 . BaCl_2 + 8H_2O$:		Gefunden:
Pt	28,24 Proz.	28,73 Proz.

Zu dem vorstehenden Versuche war das in den Laboratorien als Reagens gebräuchliche Präparat benutzt worden, welches irrtümlicherweise den Namen Platinchlorid führt, während es in Wirklichkeit ein Platinchloridchlorwasserstoff von der Zusammensetzung $PtCl_4 . 2HCl$ ist. Hierdurch ist auch die Entstehung der obigen Doppelverbindung genügend erklärt, nur erscheint es merkwürdig, dafs diese Verbindung, obwohl sie ein Edelmetall enthält, gegen BaO_2 so vollständig indifferent ist und sich in dieser Beziehung ebenso wie ein Baryumsalz verhält. Die anderen Platindoppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden zeigen übrigens, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, dieselbe Eigenschaft.

Es war noch zu untersuchen, wie BaO_2 auf Platinchlorid von der Formel $PtCl_4$ einwirken werde. Ebenso war es interessant zu ermitteln, ob Doppelverbindungen des Platinchlorids mit Metallsalzen, welche aus BaO_2 Sauerstoff freimachen, sich anders verhalten wie die Doppelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden. In einfacher Weise kann man die Lösung beider Fragen durch eine Operation in folgender Weise herbeiführen. Wird eine Molekel Platinchloridchlorwasserstoff in wässeriger Lösung mit zwei Molekeln salpetersauren Silbers vermischt, so scheidet sich ein Gemisch von Platinchloridchlorsilber ($PtCl_4 . 2AgCl$) und Chlorsilber aus, während gleichzeitig eine gelbrote, silberfreie Lösung von Platinchlorid ($PtCl_4$) entsteht. Ein solches Gemisch wurde nun der Einwirkung von BaO_2 ausgesetzt. Unter Sauerstoffentwickelung findet eine Abscheidung von schwarzen Flocken statt, während gleichzeitig bei Anwendung von überschüssigem BaO_2

die überstehende Flüssigkeit sich entfärbt — ein Beweis, dafs das Platinchlorid zerlegt wird. Entfernt man den Überschufs von BaO_2 durch verdünnte Salzsäure, so bleibt als Rückstand ein Gemisch, welches nur aus metallischem Platin und Silber besteht, wie man sich leicht durch successive Behandlung mit Salpetersäure überzeugen kann. Hier waren also alle drei Körper zerlegt worden, was namentlich bei der Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser bemerkenswerth ist.

$$PtCl_4 2AgCl + 3BaO_2 = 3BaCl_2 + Pt + 2Ag + 3O_2.$$

Waren bisher zu der Untersuchung nur die löslichen Chloride, Nitrate und Acetate herangezogen worden, so erfolgte nunmehr in Anbetracht der beim Chlorsilber gemachten Beobachtung auch die Prüfung anderer Salze auf ihr Verhalten gegen BaO_2 ohne Rücksicht auf ihre Löslichkeit oder die Löslichkeit ihrer Reaktionsprodukte. So wurden die Sulfate, Karbonate, Phosphate, Arseniate verschiedener Metalle untersucht. Es ergab sich, dafs die Wahl der Säure ohne jeden Einflufs auf den Verlauf der Reaktion ist. Ebenso wie die löslichen Metallsalze geben auch die unlöslichen mit BaO_2 Sauerstoff unter Bildung der betreffenden Hydroxyde, nur ist naturgemäfs die Einwirkung hier eine langsamere. Während bei einigen der Beginn der Reaktion durch Erwärmen eingeleitet werden mufs, findet die Umsetzung bei anderen, wie beim Eisenphosphat, Kupferkarbonat, Quecksilberchlorür und Chlorsilber verhältnismäfsig leicht statt. So gestaltet sich beispielsweise die Reduktion von Chlorsilber nach dieser Methode zu einer einfachen, schnell ausführbaren Operation. Man übergiefst das Gemisch von Chlorsilber und überschüssigem BaO_2 mit Wasser und läfst unter öfterem Umschütteln die Reaktion sich vollziehen. Ist dieselbe beendet, was man daran erkennt, dafs aus dem Gemisch keine Gasblasen mehr aufsteigen, so wird der Überschufs von BaO_2 durch verdünnte Salzsäure entfernt, und man erhält das Silber in Form eines grauen Pulvers, welches man entweder zusammenschmelzen oder gleich weiter verarbeiten kann. Ganz ebenso gestaltet sich die Reduktion des Quecksilberchlorürs.

Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs in allen diesen Prozessen der Wechselwirkung des Baryumsuperoxyds auf Metallsalze sich stets nur inaktiver Sauerstoff entwickelte und dafs in keinem Falle die Entstehung von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd beobachtet werden konnte.

Bei der vielseitigen Reaktionsfähigkeit, welche das BaO_2 gegen die Metallsalze zeigt, ist anzunehmen, dafs dasselbe mit der Zeit sowohl in der Wissenschaft wie in der Technik eine ausgedehntere Anwendung finden wird.

Breslau, im September 1891.

Falsche ostindische Ipecacuanha.

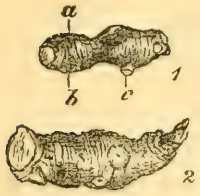
Von A. J. Schilling (Eich, Hessen).

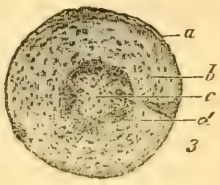
(Eingegangen den 12. IX. 1891.)

Nach einem Berichte der „Pharm. Ztg.“ (1887, p. 662) waren im Laufe des Jahres 1887 auf dem Londoner Drogenmarkte einige Posten von *Radix Ipecacuanhae* eingetroffen, welche in Ostindien kultiviert worden war und bezüglich ihrer Verwendbarkeit der brasilianischen in keiner Hinsicht nachstand. Im Januar des darauffolgenden Jahres langte aus Indien eine weitere Sendung an, deren Inhalt auch als ostindische Ipecacuanha ausgeboten wurde, sich aber als eine Verfälschung herausstellte. Darüber brachte die „Pharm. Ztg.“ in der No. 14 ihres damaligen Jahrganges einen „Falsche Ipecacuanha“ überschriebenen Bericht von H. Helbing in London, welcher eine in manchen Stücken unzureichende Beschreibung ihres Aussehens, sowie eine höchst unklare Darstellung ihres anatomischen Baues enthielt und kein anschauliches Bild von der Beschaffenheit der vorliegenden Droge zu geben vermochte. Da von dieser neuen Handelsware inzwischen auch ein kleiner Teil in die chemische Fabrik von E. Merck in Darmstadt gelangt und von dieser zur Prüfung an das pharmakognostische Institut der dortigen technischen Hochschule eingesandt worden war, wurde ich durch dessen Vorstand Herrn Obermedizinalrat Dr. Uloth damals aufgefordert, sie ebenfalls einer Untersuchung zu unterwerfen und beabsichtigte auch nach dem Abschlufs meiner Arbeiten die gewonnenen Ergebnisse zur Berichtigung und Ergänzung der Helbing'schen Mitteilungen in einer Fachschrift zu veröffentlichen. Später glaubte ich indessen davon absehen zu sollen, da die Droge keine besondere Bedeutung mehr zu erlangen schien. Heute bin ich wieder darauf zurückgekommen, denn der Helbing'sche Bericht ist mittlerweile auch unter kurzer Angabe

seines Inhaltes in die neueren pharmakognostischen Werke von Moeller, Flückiger und Meyer übergegangen, und es dürfte deshalb bei dem besonderen Interesse, welches die Droge in theoretischer Hinsicht vorerst noch zu bieten scheint, wohl angezeigt sein, die in demselben enthaltenen Angaben einer wiederholten Prüfung zu unterziehen.

Die in Rede stehende Droge besteht aus einzelnen Stücken von etwa 1 bis 2 cm Länge und 2 bis 3 mm Dicke (Fig. *1* u. *2*). Sie unterscheidet sich in ihrem Aussehen von der echten Ipecacuanha so wesentlich, dafs eine Verwechselung mit dieser nur bei oberflächlicher Betrachtung möglich sein kann. Sie zeichnet sich durch eine beträchtlichere Dicke und eine hellbraune Farbe, sowie durch die abweichende Beschaffenheit ihrer Oberfläche aus. Während nämlich bei der echten die charakteristische Ringelung durch das ungleichmäfsige Austrocknen der markigen Rinde hervorgerufen wird, erhält jene ihr geringeltes Aussehen durch zahlreiche Narben von abgestorbenen Niederblättern *(a)*. (Der Helbing'sche Bericht sagt daher, man habe es „mehr mit einer schuppenartigen Gliederung zu thun, wie man sie häufig bei Rhizomen sieht" (!) und geht nicht weiter darauf ein, nach dem Grund dieser Erscheinung zu suchen.) In den Achseln derselben befinden sich in gewissen Abständen von einander und an besonders verdickten Stellen die unverkennbaren Narben abgestorbener oberirdischer Sprossen, welche in vielen Stücken an diejenigen der Rhizome von Polygonatum officinale oder multiflorum („Salomonssiegel") erinnern *(b)*. An dieser Stelle bemerkt man zugleich auch den Austritt zahlreicher Nebenwurzeln, von denen oft nur stummelförmige Reste erhalten geblieben sind *(c)*. Aufserdem wurden auch solche Stücke gefunden, welche an ihrem einen keulig angeschwollenen, den unbedeckten Vegetationspunkt tragenden Ende in sehr günstigen Fällen selbst noch die vertrocknete Endknospe zeigten *(2)*. Endlich begegnete mir auch noch ein ganz vereinzeltes Stück, welches eine seitliche Verzweigung trug. Die Haupt- sowie die Nebenachse waren an ihrem Ende ebenfalls keulig verdickt und zeigten noch die





Reste von Knospenschuppen, innerhalb deren der Vegetationspunkt eingeschlossen war.

Aus den soeben mitgeteilten Beobachtungen geht bereits hervor, dafs die vorliegende Ipecacuanhasorte nicht aus den Nebenwurzeln einer dikotylen Pflanze, sondern aus den Teilen eines monokotylen Rhizoms mit sympodialer Verzweigungsweise besteht.

Sie ist sehr hart und spröde. Beim Zerreiben zerfällt sie zu einem feinen mehligen Pulver. Auf dem Loupenbilde (*3*) zeigt der matte Querschnitt zu äufserst eine schmale, gelbbraune Korkschicht (*a*). Auf diese folgt eine schmutzig weifse, mehlige und spröde Grundmasse, in welcher zahlreiche braunrote Punkte wahrzunehmen sind. Durch einen Ring von Gefäfsbündeln (*d*), welche durch ihre dunklere Farbe deutlich hervortreten, zerfällt sie in eine Rinden- (*b*) und Markschicht (*c*), von welchen jene in gröfserer Mächtigkeit entwickelt ist als diese. Eine Kernscheide ist nicht vorhanden, weshalb der Gefäfsbündelring von der ihn umgebenden Rindenschicht keineswegs deutlich abgegrenzt ist. Darin ist auch der Grund zu suchen, warum die bei manchen Wurzeln und Rhizomen beobachtete Erscheinung, dafs der Centralcylinder durch die infolge der Austrocknung bewirkte Absplitterung von Rindenteilen freigelegt wird, hier nicht auftritt.

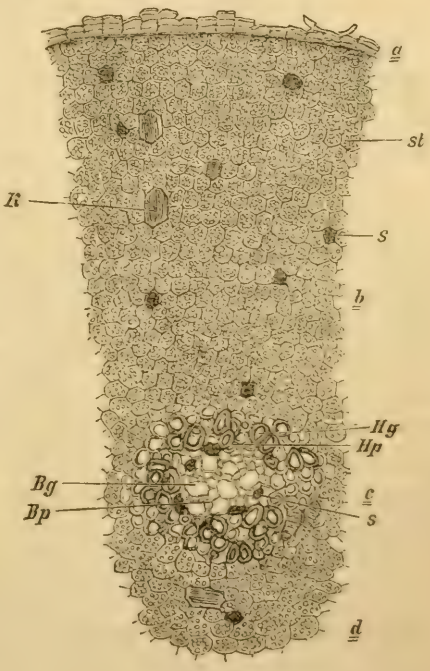


Fig. 4.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Droge ergiebt sich folgendes (vergl. Fig. *4*):

Die Korkschicht besteht aus mehreren Lagen von tafelförmigen Zellen. Die Wände derselben sind auf der nach aufsen gerichteten Seite sehr stark verdickt und verkorkt, während sei auf den übrigen Seiten unverdickt und chemisch unverändert sind (*a*).

Die Rindenschicht, wie man den aufserhalb des Gefäfsbündelringes liegenden Teil des Grundgewebes bezeichnen kann, setzt sich aus dünnwandigen parenchymatischen Zellen zusammen, welche dicht mit Stärkekörnern (*st*) angefüllt sind (*b*). Die Gestalt derselben ist eine äufserst mannigfaltige. Im allgemeinen besitzen sie einen runden bis ovalen Umrifs und sind seitlich etwas zusammengedrückt. Neben einfachen (*5*, *1* bis *3*) findet man auch sogenannte halbzusammengesetzte (*5*, *4* bis *6*) in beträchtlicher Anzahl vor. Sie sind auf die Art und Weise entstanden, dafs zwei Körner von ungleicher Gröfse so mit einander verwachsen, dafs das kleinere kugelig geformte, dem gröfseren mehr oder weniger unregelmäfsig gestalteten wie eine warzenförmige Erhebung aufsitzt. Sowohl die einfachen wie die halb zusammengesetzten zeigen weder Kern noch Schichtung. Zwischen die stärkeführenden Elemente der Rindenschicht sind sowohl Krystallkammern als auch Schlauchzellen in grofser Anzahl eingestreut. Die ersteren (*k*) zeichnen sich vor den sie umgebenden Zellen durch ihr bedeutend gröfseres Lumen aus und sind von hübsch ausgebildeten Raphiden angefüllt. Die letzteren (*s*) führen einen braunroten Inhalt, der sie bereits auf dem Lupenbilde als dunklere Punkte auf der schmutzig weifsen mehligen Grundmasse erkennen liefs. Bei der Behandlung mit Frei'scher Anilinfuchsinlösung erhält derselbe eine intensiv rote Farbe. Hiernach wäre derselbe den Gummiharzen zuzurechnen.

Fig. 5.

Die Gefäfsbündel sind, wie auf dem Lupenbilde bereits ersichtlich war, in einen Kreis geordnet. Sie werden aber nicht durch verholzte, faserähnlich ausgebildete Elemente zu einem festen, von einer Kernscheide umschlossenen Ring zusammengefügt, sondern liegen lose zwischen den dünnwandigen Elementen des Grundgewebes. Sie sind geschlossen (*c*). Der Holzteil, welcher aus Spiral- und Netzgefäfsen (*Hg*), sowie aus Holzparenchymzellen (*Hp*) besteht, bildet einen vollkommen geschlossenen Ring um den Bastteil, der von Siebröhren (*Bg*)

und Bastparenchym (*Bp*) (Geleitzellen) gebildet wird und ebenfalls sehr stark von Schlauchzellen (*s*) durchsetzt ist. Faserartige Elemente scheinen bei diesem Gefäfsbündel überhaupt nicht ausgebildet zu sein, denn sie liefsen sich nirgends auffinden. Der innerhalb der Gefäfsbündel liegende Teil des Grundgewebes, das Mark, stimmt in seiner Zusammensetzung vollständig mit der Rinde überein (Fig. *4 d*).

Durch die bei der mikroskopischen Untersuchung der Droge gewonnenen Ergebnisse wird nur das bestätigt und bekräftigt, was bereits bei der Beschreibung ihres äufseren Aussehens bemerkt worden ist. Es sind die von Helbing als „rhizomartig" bezeichneten Stücke in der That auch nichts mehr und nichts weniger als Teile eines monokotylen Rhizoms, dessen anatomischer Bau „das Fehlen einer harten hölzernen Achse", wie Helbing den Holzkörper der echten Ipecacuanha bezeichnet hat, wohl begreiflich erscheinen läfst.

Über die Herkunft der Droge sind wir bis jetzt noch nicht näher unterrichtet. Helbing hatte die Hoffnung gehegt, er könne in seinem Berichte bereits Mitteilungen über die Stammpflanze machen, allein es war bis zur Veröffentlichung desselben weder den Autoritäten des Kew Garden, den Professoren Oliver, Hooker und Jackson, noch Mr. E. M. Holmes gelungen, sie aufzufinden. Zu welchem Ergebnis die Nachforschungen damals noch geführt haben, darüber hat man nichts mehr vernommen. Durch die Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie ging später nur die Nachricht, dafs es den Bemühungen englischer Forscher gelungen sei, in einer Aroidee, *Lagenandra lancifolia*, die vermutliche Stammpflanze zu finden. Bis zum heutigen Tage steht die Entscheidung über die Richtigkeit dieser Vermutung noch aus.

Mitteilung aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Ein Doppelsalz aus Brommagnesium und Bromblei.

Von Robert Otto und Dietrich Drewes.

(Eingegangen den 20. X. 1891.)

Wie Chlormagnesium und Jodmagnesium sich mit Chlorblei bezw Jodblei zu wohl charakterisierten Doppelsalzen vereinigen, deren Dar-

stellung und Eigenschaften wir vor einiger Zeit im Archiv[1] beschrieben haben, so existiert auch ein Doppelsalz aus Brommagnesium und Bromblei, über welches wir im Anschlufs an unsere Mitteilungen über jene Doppelsalze im nachstehenden berichten wollen.

Darstellung. Zur Gewinnung des Salzes stellt man sich durch Auflösen von Magnesiumkarbonat in wässeriger, erwärmter Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung zunächst eine Lösung von Brommagnesium dar und dampft diese auf dem Wasserbade fast bis zur beginnenden Salzhaut ein. Dieser Konzentrationsgrad der Lauge ist inne zu halten, wenn das Doppelsalz überhaupt und wenn es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden soll. Diese Lauge wird nun bis zum Sieden erhitzt und in ihr so viel Bromblei aufgelöst, als sich zu lösen vermag, worauf man filtriert und ruhig bei Seite stellt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt, und nachdem sie von der Mutterlauge zunächst durch Abnutschen mittels der Wasserpumpe, sodann durch schnelles, wiederholtes Abpressen zwischen Fliefspapier befreit sind, in einem gut schliefsenden Gefäfse aufbewahrt.

Analyse. Die Analyse der Verbindung wurde auf folgende Weise von dem letzteren von uns ausgeführt. Zur Bestimmung des Bleies und Magnesiums wurde die wässerige, mittels etwas Essigsäure bewirkte Lösung des Salzes mit Schwefelsäure versetzt und im Filtrate vom Bleisulfat das Magnesium mittels Ammoniak und Natriumphosphat als phosphorsaures Ammonmagnesium gefällt. Zur Bestimmung des Broms wurde das Salz wiederum in essigsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit Silbernitrat ausgefällt. Zur Bestimmung des Krystallwassers endlich wurde das Salz bei 140° getrocknet.

I. 0,754 g des Salzes gaben 0,212 g Wasser, entsprechend 28,1 Proz.
II. 0,9824 g desselben gaben 0,276 g Wasser, entsprechend 28,1 Proz.
III. 0,480 g desselben gaben 0,140 g Bleisulfat, entsprechend 19,9 Proz. Blei.
IV. 0,4165 g desselben gaben 0,122 g Bleisulfat, entsprechend 20,0 Proz. Blei.
V. 0,420 g desselben gaben 0,123 g Bleisulfat, entsprechend 20,0 Proz. Blei.
VI. 0,4165 g desselben gaben 0,098 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 5,0 Proz. Magnesium.

[1] Bd. 228, S. 495 und Bd. 229, S. 9.

VII. 0,420 g desselben gaben 0,0978 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 5,0 Proz. Magnesium.

VIII. 0,7542 g desselben gaben 0,170 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 4,9 Proz. Magnesium.

IX. 0,18 g desselben gaben 0,209 g Bromsilber, entsprechend 47,0 Proz. Brom.

X. 0,410 g desselben gaben 0,455 g Bromsilber, entsprechend 47,2 Proz. Brom.

XI. 0,105 g desselben gaben 0,116 g Bromsilber, entsprechend 47,0 Proz. Brom.

Hieraus berechnet sich als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Doppelsalzes die Formel: $PbBr_2$, $2MgBr_2 + 16H_2O$, wonach es dem Doppelsalze aus Jodblei und Jodmagnesium analog zusammengesetzt ist.

	Berechnet		Gefunden im Durchschnitt			
			I. II.	III.—V.	VI.—VIII.	IX—XI.
Pb	206,5	20,1	—	19,97	—	—
Mg_2	48	4,7	—	—	4,97	—
Br_6	480	47,0	—	—	—	47,07
$16H_2O$	288	28,1	28,1	—	—	—
	1022,5	99,9				

Eigenschaften. Das Salz bildet grofse halbdurchsichtige Krystalle, welche nach gütigen Beobachtungen des Herrn Dr. Brugnatelli zu Pavia wahrscheinlich dem monosymmetrischen (monoklinen) Krystallsystem angehören. Sie zeigen nur Basis und Prisma. Krystallographische Messungen derselben konnten leider wegen ihrer Hygrsokopicität nicht vorgenommen werden. Wenn man einen Krystall des Salzes der Luft aussetzt, so bedeckt er sich innerhalb der nächsten 5 Minuten unter merklicher Trübung mit einer Wasserschicht und nach Verlauf einer halben Stunde ist nur mehr eine weifse opake Masse geblieben, die ganz von Wasser umhüllt ist. Mit Wasser oder Weingeist übergossen, zerfällt das Salz, ähnlich den früher beschriebenen Doppelsalzen, in seine Komponenten, es resultiert eine Lösung von Brommagnesium, in welcher Bromblei suspendiert ist. Zum Unterschiede von dem Doppelsalze aus Chlorblei und Chlormagnesium und übereinstimmend mit dem aus Jodblei und Jodmagnesium wird es in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre sofort unter Bildung von Schwefelblei verändert. Das erstere Doppelsalz zeigt gegen das Agens eine bemerkenswerte Beständigkeit, die bekanntlich zur Entdeckung der Verbindung führte.[1] In essigsäure-

[1] A. a. O.

haltigem Wasser löst sich das Doppelsalz aus Bromblei und Brommagnesium leicht auf, Beweis für die Existenzfähigkeit desselben auch in wässeriger Flüssigkeit unter gewissen Bedingungen. Wir bemerken ausdrücklich, dafs Bromblei nur in sehr stark essigsäurehaltigem Wasser löslich ist. Es wäre hiernach möglich, Bromblei in essigsäurehaltigem, Wasser durch Zusatz von Brommagnesium in Lösung zu bringen, was unter Umständen von Belang sein könnte.

Das Krystallwasser verliert das Salz etwa von 100° beginnend bis 140°, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Ausstofsen von gelben Bromdämpfen.

Es mögen hier schliefslich noch die Formeln der drei beschriebenen Doppelsalze mit ihren krystallographischen Eigenschaften zusammengestellt werden.

I. Doppelsalz aus Chlorblei und Chlormagnesium:
$PbCl_2$, $2MgCl_2 + 13H_2O$, wahrscheinlich hexagonal.
II. Doppelsalz aus Jodblei und Jodmagnesium:
PbJ_2, $2MgJ_2 + 16H_2O$, wahrscheinlich hexagonal.
III. Doppelsalz aus Bromblei und Brommagnesium:
$PbBr_2$, $2MgBr_2 + 16H_2O$, wahrscheinlich monoklin.

Von Versuchen der Darstellung eines Doppelsalzes aus Fluorblei und Fluormagnesium glaubten wir bei der Wasserunlöslichkeit der beiden Komponenten Abstand nehmen zu können.

Zur Prüfung des Karlsbader Salzes.

Von Apotheker Dr. W. Kubel.

(Eingegangen den 6. XI. 1891.)

Wenn das in dem Arzneibuch aufgenommene Karlsbader Salz nicht selbst aus reinen Substanzen hergestellt, sondern gekauft wird, so ist es wünschenswert, eine einfache Prüfungsmethode zu haben, nach welcher bestimmt werden kann, ob das Salz die geforderte Zusammensetzung hat, nach welcher auch der Revisor sich rasch von der richtigen Zusammensetzung überzeugen kann.

Sieht man von einer Bestimmung des Kaliumsulfates ab, dasselbe ist bei der Untersuchung dem Natriumsulfat nahezu gleichwertig, so

genügen zur Feststellung der richtigen Zusammensetzung des Salzgemisches, nachdem selbstverständlich darauf hin geprüft ist, dafs fremde Bestandteile, wie Kupfer, Blei nicht vorhanden sind, die Bestimmung des spez. Gewichtes einer $12^1/_2$proz. Lösung (25 g des Salzes zu 200 g gelöst), die Bestimmung des Kochsalzes und des doppeltkohlensauren Natriums.

Um den Einfluſs der einzelnen Bestandteile des Salzgemisches auf das spez. Gewicht der Lösung zu ermitteln, wurde das spez. Gewicht folgender Lösungen ermittelt bei 15° C.:

I. 11 g trockenen Natriumsulfats zu 200 g gelöst, spez. Gewicht 1,0504.

II. 11 g desselben und 0,5 g Kaliumsulfat zu 200 g gelöst, spez. Gewicht 1,0521.

III. 11 g und 0,5 g desselben und 4,5 g Chlornatrium, zu 200 g gelöst, spez. Gewicht 1,0690.

IV. 11 g, 0,5 g, 4,5 g desselben und 9 g Bikarbonat, zu 200 g gelöst, spez. Gewicht 1,1036.

V. 25 g eines aus den gleichen Substanzen hergestellten Karlsbader Salzes zu 200 g gelöst, spez. Gewicht 1,1037.

VI. 25 g eines schon vor Monaten hergestellten Karlsbader Salzes zu 200 g gelöst, spez. Gewicht 1,1037.

Von den Lösungen IV und V benutzte ich je 5 g zur Bestimmung des Chlornatriums. Zur Lösung setzte ich tropfenweise Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaktion, dann von einem dünnen Brei chlorfreien, basischen Magnesiumacetats, dessen Darstellung ich früher beschrieben habe, so viel, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch reagierte und titrierte nun, wie gewöhnlich, mit Silberlösung. Durch einen Nebenversuch, wobei 5 g der Salzlösung mit Lackmus gefärbt waren, wurden die nötigen Mengen der Salpetersäure (13 Tropfen) und der Magnesiummischung (4 Tropfen) festgestellt. Gebraucht wurden 19,5 und 19,4 ccm Silberlösung, entsprechend 18,14 Proz. Chlornatrium statt 18 Proz. Spätere Versuche ergaben, dafs man die Salzlösung auch ohne weiteres mit Silberlösung titrieren kann, die geringe Menge des doppeltkohlensauren Natriums hat keinen Einfluſs auf das Resultat.

Zur Bestimmung des Bikarbonats übersättigte ich 20 g der Salzlösung mit Normalsalzsäure und titrierte nach dem Aufkochen mit Kalilauge zurück. Es waren zur Sättigung nötig 10,7 und 10,6 ccm Säure, entsprechend 35,9 Proz. Bikarbonat statt 36 Proz.

Man hat demnach bei der Prüfung des Karlsbader Salzes so zu verfahren:

25 g desselben werden zu 200 g gelöst, spez. Gewicht 1,1037, 5 g dieser Lösung dürfen nicht mehr wie 19,5 ccm Silberlösung zur Ausfällung des Chlors, 20 g der Lösung nicht weniger als 10,7 ccm Salzsäure zur Sättigung erfordern. Die gleiche Untersuchungsmethode wandte ich auch bei dem krystallisierten Karlsbader Salz an mit Berücksichtigung des Krystallwassers.

50 Teilen des trockenen Salzes nach Vorschrift des Arzneibuches müfsten entsprechen (genau genug) 90 Teile krystallisierten Salzes, denn es entsprechen

22	Teilen trockenen	Natriumsulfats	49,9	Teile krystallisierten	Salzes
1	„ „	Kaliumsulfats	1,0	„ „	„
9	„ „	Chlornatriums	9,0	„ „	„
18	„ „	Natriumbikarbonats	30,6	„ „	kohlens. Natrons
50			90,5		

oder die prozentische Zusammensetzung müfste (50 = 90) sein:

55,55	krystallisiertes Natriumsulfat
1,11	Kaliumsulfat
10,00	Chlornatrium
33,33	krystallisiertes Natriumkarbonat
99,99	

Es wurden 45 g natürlichen Karlsbader Salzes, welches, obwohl in verpichtem Glase aufbewahrt, doch etwas verwittert war, zu 200 g gelöst, das spez. Gewicht der Lösung war 1,0964 bei 15° C. 10 g dieser Lösung gebrauchten 0,6 ccm Silberlösung zur Fällung des Chlors, entsprechend 0,15 Proz. Kochsalz; 20 g gebrauchten zur Sättigung 3 ccm Salzsäure, entsprechend 9,53 Proz. krystallisierten Natriumkarbonats in dem Karlsbader Salz.

Ein künstliches Karlsbader Salz, ebenso behandelt, ergab eine Lösung von 1,0934 spez. Gewicht und einen Gehalt von 0,13 Proz. Kochsalz und 5,7 Proz. krystallisierten Natriumkarbonats.

Ein anderes künstliches Salz in länglichen Krystallen, mit grünlichem Scheine, von einer geringen Menge Kupfersalz herrührend, war frei von Karbonat und enthielt nur Spuren von Kochsalz. Man erkennt hieraus leicht, dafs nur ein nach Vorschrift des Arzneibuches hergestelltes Präparat von stets gleicher Zusammensetzung ist, die krystallisierten Salze mehr oder weniger reines krystallisiertes Natriumsulfat sind.

Mitteilung aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Über die Bestandteile der Angosturarinde, der Rinde von *Cusparia trifoliata Engler*.

Von H. Beckurts und Paul Nehring.

Die Rinde der in Columbien einheimischen Rutacee *Cusparia trifoliata Engler (Galipea officinalis Hancock)* wurde als Angosturarinde ungefähr im Jahre 1789 in Deutschland bekannt[1] und als ein stärkendes und fiebervertreibendes Mittel gerühmt.[2] Sie ist wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, doch läfst sich aus den vorliegenden Untersuchungsresultaten kein bestimmter Schlufs auf die Bestandteile der Rinde ziehen.

Vauquelin und Blanche[3] fanden in der Rinde eine sehr bittere Substanz. Brandes[4] erkannte in derselben ein eigentümliches Alkaloid, das Angosturin, dessen Gewinnung Geiger und Hesse, sowie Pfaff[5] nicht gelang. Grindel[6], Brande, Hayer[7], Crell, Filter und Fischer[8] beschäftigten sich ebenfalls mit Untersuchungen dieser Rinde, welche nach C. Herzog[9] etwa 0,7 Proz. eines flüchtigen Öles, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_{24}O$ entspricht, enthält. Auch Oberlin und Schlachdenhauffen[10] isolierten das in der Rinde vor-

[1] Strafsburger med. chir. Ztg. v. J. 1790, H. 7, S. 111.

[2] Lond. med. Journ. for the Year 1789, Vol. X, Part. II, S. 154. Hier finden sich die ersten Nachrichten von dieser Rinde. Die beiden englischen Ärzte Ewer und Williams, welche sich lange Zeit auf der Insel Trinidad aufhielten, sendeten 1788 die Rinde mit Nachrichten über ihre Benutzung nach London.

[3] Dictionnaire des Drogues simpl. etc. p. Chevalier et Richard, Paris 1827.

[4] Buchner's Repert. B. XIII, S. 363.

[5] Pfaff's materia medica B. VII, S. 73.

[6] Russ. Jahrbuch f. Chemie u. Pharm. 1810, II, 1, S. 137.

[7] Berlin. Jahrb. 1815, S. 117.

[8] Berlin. Jahrb. 1815, S. 76.

[9] Arch. d. Pharm. (2) 93, 146.

[10] Journ. Pharm. 1878, 172.

handene ätherische Öl von orangeähnlichem Aroma. Saladin[1] will durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Weingeist eine krystallinische, bei 45° schmelzende, stickstoffreie, in Äther unlösliche Substanz, welche er Kusparin nennt, erhalten haben. Das Kusparin soll schwer in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Äther, leicht in Säuren und Alkalien löslich sein. Herzog[2] gelang die Darstellung desselben aus der Angosturarinde nicht. Nach Pfaff[3] enthält dieselbe ein ätherisches Öl, einen eigentümlich bitteren Extraktivstoff (Angusturabitter), ein bitteres, dem bitteren Extraktivstoffe nahe kommendes und ein öliges, den scharfen und unangenehmen Geschmack der Rinde besitzendes Harz, freie Weinsäure, Salze und Faserstoff. Winkler[4] und Husband[5] isolierten einen in Wasser und Weingeist löslichen Bitterstoff, Körner und Böhringer[6] endlich zwei Alkaloide, das Kusparin, $C_{19}H_{17}NO_3$, und das Galipeïn, $C_{20}H_{21}NO_3$.

Die Angosturarinde kam seinerzeit infolge von Beimengungen der giftigen Rinde von *Strychnos nux vomica L.* in Mifskredit, so dafs selbst hier und da ihre Anwendung von der Obrigkeit verboten wurde, obwohl sie eines ausgezeichneten Rufes als Fiebermittel sich erfreute. Die Isolierung und Prüfung ihrer fieberwidrigen Bestandteile schienen uns deshalb eine besonders lohnende Aufgabe zu sein.

Als erstes Ausgangsmaterial diente zu unseren Versuchen eine schon lange gelagerte Angosturarinde, die nur schwachen aromatischen Geruch besafs und, wie der Veruch lehrte, nur unbedeutende Mengen ätherischen Öles bei der Destillation im Wasserdampfstrome gab. Wesentlich gröfsere Mengen desselben lieferte eine durch Vermittelung der Firma Diedr. Buschmann hierselbst bezogene aromatisch riechende Rinde, welche später von uns verarbeitet wurde.

Die grob gepulverte Rinde wurde mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser auf dem Dampfbade ausgezogen, die Flüssigkeit durch Kolieren von dem Rindenpulver getrennt und durch Eindampfen auf dem Wasserbade eingeengt. Hierbei schied sich ein brauner, wachsartiger Körper aus, der durch die Poren des Seihetuches im geschmolzenen

[1] Journ. Chem. med. 9, 388.
[2] loco citato.
[3] Syst. d. mater. medic. II, S. 69.
[4] Repert. d. Pharm. 66, 336.
[5] Journ. Chim. med. 10, 334.
[6] Gaz. Chim. 13, 363.

Zustande hindurch gedrungen war. Dieser Körper erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Äther als ein rötlich-gelbes, auch in Alkohol lösliches Wachs von dem Schmelzpunkte 46°.

Die eingedampfte schwefelsaure Flüssigkeit wurde nach der Alkalisierung durch Ammoniak mit Äther geschüttelt und aus letzterem ein anfangs harziger, nach wiederholter Lösung in Petroläther sich krystallinisch abscheidender, zwischen 90 und 110° schmelzender Körper erhalten, dessen Lösung in verdünnten Säuren sämtliche allgemeine Alkaloidreaktionen gab. Die mit Äther erschöpfte wässerige Lösung war von rötlich-brauner Farbe, intensiv bitterem Geschmacke und starker Fluorescenz. Die anfangs harzige Beschaffenheit des Alkaloids und die Schwierigkeit, aus den harzigen Massen Krystalle zu erhalten, wies auf eine Zersetzung der Alkaloide beim Auskochen der Rinde mit säurehaltigem Wasser hin. Weitere Versuche zeigten ferner, dafs die Hauptmenge der Alkaloide der Rinde schon durch kalten Äther entzogen werden kann, und weiterhin in Äther unlösliche Anteile der Alkaloide durch Behandlung der Rinde mit kaltem Alkohol zusammen mit dem Bitterstoff gewonnen werden, während der auf Zusatz von Ammoniak blaue Fluorescenz veranlassende Körper der von Alkaloid und Bitterstoff befreiten Rinde durch Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser entzogen werden kann.

Dementsprechend wurde nun ein gröfseres Quantum Rinde zunächst mit Äther, dann mit Alkohol und schliefslich mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt.

I. Die Alkaloide der Angosturarinde.

a) Behandlung der Rinde mit Äther.

30 kg Rinde, welche sich nach genauer Prüfung als unverfälschte und durch ihren kräftigen Geruch auch als frische Angosturarinde erwiesen, wurden in ein grobes Pulver verwandelt und in einem gut verschliefsbaren Percolator aus Weifsblech so lange mit Äther perkoliert, bis das Ablaufende nur noch sehr schwach gefärbt war und beim Verdunsten nur einen sehr unbedeutenden Rückstand hinterliefs. Es waren hierzu 75 kg Äther erforderlich. Das durch Abdestillieren des gröfsten Teiles des Äthers gewonnene dünne Extrakt war von bräunlicher Farbe und besafs den Geruch der Angosturarinde im verstärktem Mafse. Um die Alkaloide vom vorhandenen Wachs und ätherischem Öle zu befreien,

wurde das gewonnene Extrakt mit der dreifsigfachen Menge schwefelsäurehaltigen Wassers geschüttelt, wobei eine durch Abscheidung eines grünlich-gelben Salzes getrübte, hochgelb gefärbte wässerige Lösung und eine braune, wesentlich das ätherische Öl enthaltene ätherische Lösung erhalten wurde. Die schnelle Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten wurde durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol, die die Emulsionsbildung verhinderten, befördert, und darauf die wässerige Flüssigkeit von der ätherischen Schicht getrennt und diese noch so oft auf gleiche Weise behandelt, bis das schwefelsäurehaltige Wasser nicht mehr gefärbt wurde, was nach viermaliger Wiederholung der Fall war. Das so gewonnene grüngelb gefärbte Alkaloidsalz (a) wurde auf einem Filter gesammelt, bei gelinder, 40° nicht übersteigender Wärme getrocknet und durch Waschen mit Äther von dem noch anhaftenden ätherischen Öle und von harzigen Körpern befreit. Die erhaltenen tiefgelb gefärbten (Filtrat von a) Alkaloidsalzlösungen (b) wurden bei gleicher Temperatur so lange erwärmt, bis der in denselben gelöste Äther verdunstet war. Dadurch schied sich das in diesem gelöste Öl wieder aus und konnte durch Filtrieren der Flüssigkeit durch ein mit Wasser benetztes Filter zurückgehalten werden.

Die so gereinigte Alkaloidlösung (b) wurde nun in grofsen, irdenen Schalen mit Natriumkarbonatlösung bis zum Eintritt schwach alkalischer Reaktion versetzt, die leicht an einer beginnenden Rötung der Flüssigkeit sich bemerkbar macht. Es entstand eine starke, graue, milchige Fällung, welche sich im Verlauf von 24 Stunden völlig als rötlichbraune Masse am Boden und an den Wandungen der angewandten Gefäfse unter einer fast farblosen Flüssigkeit abschied, welche letztere nur sehr geringe Mengen von Alkaloiden gelöst enthielt. Die Flüssigkeit wurde von den ausgeschiedenen Alkaloiden abgegossen, die Basen mit Wasser gewaschen und in den zur Fällung benutzten Gefäfsen bei mäfsiger Temperatur von Wasser vollständig befreit. Die getrockneten harzigen, jetzt graubraun aussehenden Basen wurden in Petroläther (Siedepunkt 45 bis 60°) gelöst, schieden sich aber gröfstenteils schon während des Erkaltens der Lösung in derselben harzigen Form wieder aus. Bei erneuter Lösung wurde zur Vermeidung dieser Abscheidung so viel des Lösungsmittels verwendet, dafs nach völligem Erkalten keine Ausscheidung stattfand, und die Lösung erst in grofsen Bechergläsern, später in flachen Glasschalen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Hoffnung, ein krystallinisches Produkt zu erhalten, schlug fehl, es

schieden sich stets nach kurzem oder längerem Stehen die Alkaloide wiederum in harzigen Massen aus. Wiederholte Versuche, die Alkaloidlösung durch Digestion mit Kohle zu reinigen, um so nach der Filtration reinere Lösungen zu erhalten, lieferten ebenso negative Resultate. Wiederholtes Überführen der harzig ausgeschiedenen Basen in ihre schwefelsauren Salze und Zerlegen der erhaltenen Salzlösungen durch wässeriges Ammoniak oder Natriumkarbonatlösung erleichterten die Reinigung ebenfalls nicht. Andere Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Aceton, Benzol, Alkohol, verdünnter Alkohol, Gemische von den verschiedensten dieser, kleine Zusätze von Chloroform oder Alkohol zu Ligroin oder Petroläther änderten nichts an der öligen Abscheidung. Endlich gelang es durch wiederholtes Abgiefsen der über den öligen Ausscheidungen verbleibenden Lösung und freiwilliges Verdunsten derselben, günstige Resultate zu erzielen, indem sternförmige Gebilde nadeliger Krystalle ohne harzige oder ölige Substanzen zur Abscheidung gelangten. Auf diesem Wege weiter fortfahrend, d. h. durch erneutes Auflösen der abgeschiedenen öligen Massen in Ligroin und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entfernung der abermals ausgeschiedenen öligen Körper, wurde nach höchst mühseliger Arbeit der gröfsere Teil der Basen in den krystallinischen Zustand übergeführt. Ein wesentlicher Teil verblieb allerdings als gelb gefärbtes Öl.

Die einmal gewonnenen Krystalle zeigten bei Anwendung möglichst grofser Mengen Lösungsmittel und Innehalten niederer, d. h. bei Vermeidung von über dem Schmelzpunkt der Basen liegenden Temperaturen bei der Auflösung nicht mehr die Neigung, sich ölig abzuscheiden.

Nacheinander schossen Krystalle von dem Schmelzpunkte 104 bis 108°, 90 bis 106°, 84 bis 90° und 74 bis 80° und zuletzt 107 bis 115° an. Sämtliche Fraktionen wurden wiederholt der fraktionierten Krystallisation aus Ligroin unterworfen, wobei die Isolierung von vier verschiedenen krystallinischen Basen gelang. Diese schmolzen bei 79°, 89°, 111° und 115°.

Sie wurden, teils in Übereinstimmung mit früheren Forschern, mit den Namen Kusparin (Schmelzpunkt 89°), Galipin (Schmelzpunkt 115,5°), Kusparidin (Schmelzpunkt 79°) und Galipidin (Schmelzpunkt 111°) belegt.

Der Reindarstellung dieser Alkaloide stellten sich grofse Schwierigkeiten in den Weg; so schied z. B. die bei 74 bis 90° schmelzende

Fraktion ein bei 78 bis 84° schmelzendes Gemenge ab, welches aus Lösungen verschiedener Konzentration als gleiches Gemenge wieder krystallisierte, ohne dafs es durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin scharf in seine Bestandteile getrennt werden konnte.

Deshalb wurde zur Trennung der Basen die Überführung in ihre Salze und fraktionierte Krystallisation dieser benutzt. Das bei 78 bis 84° schmelzende Basengemisch wurde in das schwefelsaure Salz verwandelt. Aus der noch heifsen, wässerigen Lösung schied sich zuerst ein gelbgrünes, dann ein zeisiggelbes und zuletzt ein gelblich-weifses Salz aus, während die letzte Mutterlauge beim Eindunsten ein hochgelb gefärbtes Salz lieferte.

Die gelbgrünen, zuerst angeschossenen Krystalle erwiesen sich später als ein Gemenge des Kusparidins und Kusparinsulfates, die zweiten als Kusparidin- und Galipin- mit wenig Kusparinsulfat, die dritte Krystallisation bestand nur aus Kusparinsulfat und endlich die vierte und letzte aus Galipidin- mit wenig Kusparinsulfat. Durch Zerlegen der einzelnen Fraktionen mit Ammoniak wurden die Basen im freien Zustande erhalten und jetzt durch Krystallisation aus Ligroin leichter getrennt.

Das bei der Ausschüttelung des ätherischen Extraktes mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltene, nach dem Trocknen durch Waschen mit Äther gereinigte, gelbgrün gefärbte Salz (a) (s. S. 594) wurde in wässeriger Lösung mit Natriumkarbonat zerlegt. Das in Form eines grauen, pulverigen Niederschlages sich abscheidende Alkaloidgemenge wurde abfiltriert und getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die ausgeschiedenen Basen in einem Gemenge von Petroläther und Ligroin in der Weise gelöst, dafs die in der Wärme bereitete Lösung in Ligroin in schwach erwärmten Petroläther filtriert wurde. Nach wochenlangem Stehen schieden sich warzenförmige, schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die sich allmählich vergröfserten und sehr kompakt waren. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 89°. Aus den Mutterlaugen wurden bis auf zuletzt auftretende Verunreinigungen harziger Natur dieselben Krystalle erhalten.

Die durch Zerlegung der Alkaloidsalze durch Natriumkarbonat und Filtration von dem ausgeschiedenen Alkaloid erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten wurden auf dem Wasserbade eingeengt und im Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Chloroformauszuges hinterblieben nicht bedeutende Mengen Alkaloid in öligem

Zustande, deren Überführung in den krystallinischen Zustand bislang nicht gelungen ist.

Die Gesamtmenge der bei der Extraktion der Rinde mit Äther erhaltenen rohen Basen betrug 424 g, davon allerdings etwa nur die Hälfte in krystallinischem Zustande. Mithin enthält die Rinde 1,8 Proz. Alkaloide in freiem Zustande, und zwar unter den krystallinischen Anteilen Galipin und Kusparin in hervorragendem Grade neben wenig Kusparidin und noch weniger Galipidin.

b) Behandeln der Rinde mit Spiritus.

Die mit Äther erschöpfte Rinde wurde durch Trocknen in gelinder Wärme von dem anhaftenden Äther befreit und im Percolator nach und nach mit ihrem doppelten Gewichte, mithin 60 kg 95proz. Spiritus ausgezogen, wonach sie kaum noch bitter schmeckte und der alkoholische Auszug fast farblos ablief. Derselbe wurde durch Destillation vom Alkohol befreit und dem zurückbleibenden, dunkelbraunen, stark bitter schmeckenden, sauer reagierenden Extrakte nach dem Alkalisieren mit Natriumkarbonat das freie Alkaloid durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen. Die ätherische Lösung wurde in derselben Weise, wie unter „a" beschrieben, mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt und aus dem erhaltenen festen Alkaloidsalz und der Alkaloidsalzlösung in derselben Weise das Alkaloid abgeschieden. Es wurden hierbei im ganzen 171 g harziger, unreiner Basen erhalten, entsprechend 0,6 Proz. der in Arbeit genommenen Rinde.

Dieselben wurden durch Auflösen in Ligroin und fraktionierte Krystallisation gereinigt und getrennt. Bei dieser mit den schon unter „a" geschilderten Schwierigkeiten verbundenen sehr langwierigen Operation gelang es, dieselben Alkaloide zu gewinnen wie aus dem ätherischen Auszuge der Rinde, nämlich Kusparin, Kusparidin, Galipin und Galipidin. Der in Äther unlösliche Teil des spirituösen Auszuges, ein dicker, brauner Brei von intensiv bitterem Geschmacke enthielt den Bitterstoff der Angosturarinde und wurde zur Isolierung derselben benutzt.

Galipin,

$C_{20}H_{21}NO_3$.

Ein Alkaloid von dieser Zusammensetzung haben bereits Koerner und Boehringer (l. c.) durch Extraktion mit Äther aus der Angosturarinde isoliert.

Das von uns gewonnene wiederholt aus Petroleumäther umkrystallisierte Alkaloid bestand aus feinen, seidenglänzenden, weichen Nadeln von rein weifser Farbe, welche sich beim Lagern an der Luft des Laboratoriums, wohl infolge der Aufnahme von Säuren und Bildung von Salzen, bald gelb färben.

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 115,5°. Sie ist in Weingeist, Chloroform, Aceton und Benzol sehr leicht, in Äther leicht und in Petroleumäther schwer löslich. Mit Säuren liefert das Galipin hochgelb gefärbte Salze, welche, wie das Alkaloid, in Nadeln krystallisieren.

Gegen allgemeine Alkaloidreagentien verhält sich das Galipin in salzsaurer Lösung folgendermafsen:

Lösung 1:100.

Phosphormolybdänsäure	= gelbe Fällung,
Quecksilberjodidjodkalium	= „ „
Wismutjodidjodkalium	= braungelbe Fällung,
Gerbsäure	= gelbe Fällung,
Quecksilberchlorid	= „ „
Phosphorwolframsäure	= „ „
Platinchlorid	= „ „
Pikrinsäure	= „ „
Chromsaures Kalium	= „ „
Ferrocyankalium	= blauweifse Fällung,
Goldchlorid	= braune Fällung,
Jodjodkalium	= braunrote Fällung.

Schwefelammonium und Zinnchlorür riefen in dieser Lösung einen weifsen Niederschlag hervor.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Galipin mit gelber, nach kurzer Zeit verschwindender Färbung.

Titansäurehaltige Schwefelsäure löst das Alkaloid ebenfalls mit gelber Farbe; aus der beim Verdünnen mit Wasser entstehenden gelbgefärbten Lösung setzt sich nach einigen Minuten ein weifslich gelber Niederschlag ab.

Zu Kaliumdichromat und Schwefelsäure zeigt Galipin ein dem Strychnin ähnliches Verhalten. Wird nämlich die Base in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und schnell ein Krystall von Kaliumdichromat durch die entstandene Lösung gezogen, so entstehen bläuliche Streifen, welche aber schnell in ein grünliches Gelb übergehen.

Rauchende Salpetersäure löst die Base mit anhaltender gelber Färbung.

Zusammensetzung.

I. 0,3104 g des über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Alkaloids gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,8499 g CO_2 und 0,1854 g H_2O.

II. 0,2159 g Substanz gaben unter gleichen Bedingungen 0,583 g CO_2 und 0,1234 g H_2O.

III. 0,1982 g Substanz lieferten unter denselben Bedingungen 0,5393 g CO_2 und 0,1183 g H_2O.

IV. 0,2612 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base lieferten im Kohlensäurestrome mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt 10 ccm Stickstoff bei 762 mm und 16°.

Berechnet für die Formel: $C_{20}H_{21}NO$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	74,3	74,6	74,4	74,25	—
H	6,6	6,5	6,4	6,63	—
N	4,4	—	—	—	4,5
O	14,7	—	—	—	—

Die gefundenen Werte stehen mit den von Koerner und Boehringer gefundenen nicht im Widerspruch.

Salzsaures Galipin,
$C_{20}H_{21}NO_3 . HCl + 4H_2O$.

Zu dem in der zehnfachen Menge Wasser suspendierten, fein zerriebenen Galipin wurde unter Erwärmen bis zur schwach sauren Reaktion Salzsäure gefügt. Die gelbe Lösung wurde filtriert und schied schon sehr bald während des Erkaltens Krystalle aus, die auf einem Filter gesammelt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und auf einer Thonplatte über Ätzkalk getrocknet wurden.

Das erhaltene Salz bildet schöne, glänzende, gelbe Blättchen, welche sehr leicht in warmem, weniger leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich sind, an der Luft nicht verwittern, aber beim Erwärmen auf 105° ihr Krystallwasser verlieren, dabei sich heller färbend.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung wurde das Salz zwei Tage über frischgeglühten Ätzkalk gestellt und bei 105° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,6019 g Substanz verloren bei 105° C. 0,1018 g = 16,91 Proz. H_2O.
0,3196 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1257 g AgCl = 0,03197 entsprechend 10 Proz. HCl.

Die Formel $C_{20}H_{21}NO_3HCl + 4H_2O$ verlangt 16,91 Proz. H_2O.
Die Formel $C_{20}H_{21}NO_3HCl$ verlangt 10,01 Proz. HCl.

Bromwasserstoffsaures Galipin.

$C_{20}H_{21}NO_3HBr$.

Fein zerriebenes Galipin wurde in der Wärme in bromwasserstoffhaltigem Wasser gelöst, die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisieren gereinigt und über Ätzkalk getrocknet. Das Salz bildet tiefgelb gefärbte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, glänzende Nadeln, welche beim Trocknen bei 105° kein Krystallwasser verlieren.

0,2597 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,1205 g AgBr = 19,98 Proz. HBr.
Die Formel $C_{20}H_{21}NO_3HBr$ verlangt 20,05 Proz. HBr.

Saures schwefelsaures Galipin,

$C_{20}H_{21}NO_3H_2SO_4$.

Das Salz wurde durch Auflösen von Galipin in verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung gelinder Wärme erhalten. Die gewonnene hochgelbe Lösung wurde nach dem Filtrieren zur Krystallisation über Schwefelsäure gesetzt. Als sich nach Verlauf von 24 Stunden keine Krystallisation bemerkbar machte, wurde die Lösung in mäfsiger Wärme auf die Hälfte eingeengt und die jetzt sirupdicke Lösung mit Ätheralkohol überschichtet. Jetzt schieden sich schön ausgebildete, gelbe, nadelförmige, glänzende, zu Warzen vereinte Krystalle aus. Sie verloren nach schnellem Abfiltrieren und Trocknen auf einer Thonplatte über Schwefelsäure im Exsiccator bald ihren Glanz und gingen nach Verlust ihres Krystallwassers in ein unansehnliches Krystallmehl über.

0,3425 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1771 g $BaSO_4$ = 0,07448 H_2SO_4 = 21,7 Proz.
Die Formel $C_{20}H_{21}NO_3H_2SO_4$ verlangt 21,1 Proz. H_2SO_4.

Galipinplatinchlorid,

$(C_{20}H_{21}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$.

Das durch Fällen der Lösung von salzsaurem Galipin mit überschüssiger Platinchloridlösung erhaltene gelb gefärbte Platindoppelsalz erschien bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Krystallnadeln, ballte sich beim Kochen mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol zusammen, ohne sich in nennenswerter Menge zu

lösen und schmolz bei 174 bis 175° Beim Trocknen bei 105° verlor es kein Krystallwaser.

0,308 g des lufttrockenen Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0566 g = 18,38 Proz. Platin.

Die Formel $(C_{20}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4$ verlangt 18,43 Proz. Platin.

Galipingoldchlorid,

$C_{20}H_{21}NO_3 . HCl . AuCl_3$.

Goldchlorid veranlafst in der Lösung des Galipinhydrochlorids einen schweren, braunroten Niederschlag, der, ebenso wie das Platindoppelsalz, sich nicht in nennenswerter Menge in Wasser und Spiritus löst. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das Golddoppelsalz in Form mikrokrystallinischer Nadeln; der Schmelzpunkt des krystallwasserfreien Salzes lag bei 175 bis 176°.

0,2908 g lufttrockenen Salzes lieferten beim Glühen 0,0865 g Au.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_3 . HClAuCl_3$:	Gefunden:
29,69 Proz.	29,45 Proz.

Galipinmethyljodid.

Galipin (2 g) wurde in spirituöser Lösung mit Methyljodid (5 g im Überschufs versetzt und am Steigerohre etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich ein Gemisch von weifsen und gelben Krystallen abgeschieden. Die gelb gefärbten Krystalle schmolzen bei 140°, während die weifsen Krystalle den Schmelzpunkt des Galipins, 115,5°, besafsen. Da somit die Überführung der Base in die Methyljodidverbindung nicht völlig gelungen war, so wurde in einem zweiten Versuche Galipin mit der fünffachen Menge Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre auf 125° 6 Stunden lang erhitzt, wodurch ein Produkt gewonnen wurde, welches in seiner gröfseren Menge aus gelben mikrokrystallinischen Nadeln bestand, denen wenige rötlich-braune Krystalle anhafteten. Letztere waren in Wasser unlöslich, während das gelbe Produkt sich völlig in heifsem Wasser löste, beim Erkalten sich krystallinisch abscheidend.

Die in sehr geringer, zur Analyse nicht ausreichender Menge entstandenen dunklen Nadeln sind wohl als ein Jodadditionsprodukt, veranlafst durch das aus dem Jodmethyl beim Zuschmelzen der Röhren ausgeschiedene Jod, anzusehen.

Das Galipinmethyljodid bildet citronengelb gefärbte, mikrokrystallinische Nadeln, welche sich an der Luft und im Lichte bald dunkler färben und einen stark bitteren Geschmack besitzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, unlöslich in Äther und schmilzt bei 146° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit.

0,2096 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei der Jodbestimmung nach Carius 0,1023 g AgJ = 0,05528 g Jod.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_3CH_3J$:	Gefunden:
J = 27,4 Proz.	26,8 Proz.

Galipidin,

$C_{19}H_{19}NO_3$.

Die durch Krystallisation aus Petroleumäther rein erhaltene Base stellte aufserordentlich leichte, zu seidenglänzenden Blättchen vereinigte, länglich rhombische Krystalle von rein weifser Farbe dar. Sie ist leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther, Chloroform, weniger leicht in Petroleumäther löslich und schmilzt bei 111° zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit.

Mit Säuren giebt das Alkaloid schwach gelb gefärbte Salze, welche bei mäfsiger Konzentration ihrer Lösungen sich krystallinisch abscheiden, leicht löslich in siedendem Wasser sind und bitteren Geschmack besitzen.

Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigt das Galipidin in salzsaurer Lösung das folgende Verhalten:

Lösung 1:100.

Phosphormolybdänsäure	= gelblich-weifse Fällung
Phosphorwolframsäure	= „ „ „
Gerbsäure	= „ „ „
Wismutjodidjodkalium	= braungelbe Fällung
Kaliumcadmiumjodid	= gelblich-weifse Fällung
Quecksilberchlorid	= „ „ „
Pikrinsäure	= gelbe Fällung
Chromsaures Kalium	= „ „
Platinchlorid	= „ „
Goldchlorid	= braune Fällung
Ferrocyankalium	= bläulich-weifse Fällung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Alkaloid mit gelber Farbe auf, später wird die Lösung farblos. Titansäurehaltige Schwefelsäure löst die Base mit rötlich-brauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht. Salpetersäure löst das Alkaloid mit gelber Farbe auf.

Zusammensetzung.

I. 0,2117 g der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Base lieferten beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale 0,5829 g CO_2 und 0,1226 g H_2O.

II. 0,1540 g lieferten unter denselben Bedingungen 0,4131 g CO_2 und 0,0881 g H_2O.

III. 0,2729 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome mit vorgelegter reduzierter Spirale 11 ccm Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 17°.

	Berechnet für die Formel $C_{19}H_{19}NO_3$:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	73,7	73,2	73,15	—
H	6,2	6,4	6,39	—
N	4,5	—	—	4,7
O	15,6	—	—	—

Salzsaures Galipidin,
$C_{19}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$.

Das salzsaure Galipidin wurde durch Auflösen der fein zerriebenen Base in salzsäurehaltigem Wasser erhalten. Das gebildete Salz löste sich leicht in dem angewandten Lösungsmittel bei Anwendung von Wärme auf, schied sich aber sehr bald nach dem Filtrieren der Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln aus.

0,2432 g des über Ätzkalk getrockneten Salzes verloren beim Erwärmen auf 105° 0,033 g H_2O = 13,5 Proz.

Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$ verlangt 13,4 Proz.

0,2102 g des wasserfreien Salzes lieferten 0,09 g AgCl = 10,6 Proz. Salzsäure.

Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3HCl$ verlangt 10,6 Proz. Salzsäure.

Bromwasserstoffsaures Galipidin,
$C_{19}H_{19}NO_3HBr$.

Durch Erwärmen des fein gepulverten Alkaloids mit bromwasserstoffhaltigem Wasser wurde eine Lösung des Hydrobromids erhalten,

welche beim Erkalten dieses in schwach gelb gefärbten voluminösen, bei mikroskopischer Betrachtung aus feinen Nadeln bestehenden Flocken abschied. Das zunächst zwischen Filtrierpapier, sodann über Ätzkalk getrocknete Salz war leicht in Wasser und Alkohol löslich und verlor beim Erhitzen auf 105° kein Krystallwasser.

0,2562 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1233 g AgBr = 0,0528 g HBr = 20,62 Proz.

Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3$. HBr verlangt 20,77 Proz. HBr.

Galipidingoldchlorid,

$C_{19}H_{19}NO_3$. HCl . $AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz wurde durch Fällung einer Lösung von salzsaurem Galipidin mit Goldchloridlösung als ein mikrokrystallinisches, chokoladenbraunes Pulver erhalten, welches infolge zu geringer Löslichkeit weder aus Alkohol noch aus Wasser umkrystallisiert werden konnte. Das gefällte Salz wurde auf einem Filter gesammelt, zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es schmolz bei 167° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0,2435 g des bei 105° getrockneten Doppelsalzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,0728 g = 29,9 Proz. Au.

Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3$. HCl . $AuCl_3$ verlangt 30,2 Proz. Au.

Galipidinplatinchlorid,

$(C_{19}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$.

Zur Herstellung dieses Doppelsalzes wurde die Lösung des salzsauren Galipidins mit Platinchloridlösung im Überschufs versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der, da ein Umkrystallisieren an seiner geringen Löslichkeit in Wasser scheiterte, zuerst mit platinchloridhaltigem salzsauren Wasser, später mit reinem Wasser gewaschen wurde. Das lufttrockene Salz verlor kein Krystallwasser und schmolz bei 182° C.

0,1878 g der bei 105° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen 0,0356 g Pt = 18,96 Proz.

Die Formel $(C_{19}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$ verlangt 18,9 Proz. Pt.

Galipidinmethyljodid,

$C_{19}H_{19}NO_3$. CH_3J.

Galipidin wurde mit überschüssigem Methyljodid während dreier Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erwärmt. Nach dieser Zeit

war die zuerst erhaltene Lösung zu einem gelben, hier und da mit braunen Partikelchen durchsetzten Brei erstarrt, welcher zur Verflüchtigung des überschüssigen Methyljodids im Wasserbade zur Trockne verdampft wurde. Der nur in geringer Menge entstandene braune, vermutlich aus Jodadditionsprodukten bestehende Körper konnte durch Ausziehen mit heifsem Wasser, in welchem jener unlöslich war, leicht eliminiert werden.

Das Galipidinmethyljodid bildet ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver, welches in siedendem Wasser und Alkohol reichlich löslich ist, bei 142° schmilzt und intensiv bitter schmeckt.

Kusparin,

$C_{20}H_{19}NO_3$.

Das Kusparin läfst sich infolge der schweren Löslichkeit seiner Salze leicht von den übrigen es begleitenden Alkaloiden trennen. In reinem Zustande zeigt es die Neigung, aus Petroleumäther in kompakten warzenförmigen Gebilden zu krystallisieren, welche ihrerseits wieder aus breiten und langen schweren Nadeln zusammengesetzt sind. Diese krystallisieren aus konzentrierten Lösungen auch einzeln oder federartig vereinigt aus. Dies mit einer der von Koerner und Boehringer (l. c.) isolierten Basen identische Alkaloid schmilzt, entgegen der Angabe dieser Forscher, welche den Schmelzpunkt zu 92° angeben, bei 89° C., ist leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, Äther, schwerer in Ligroin und Petroleumäther löslich. Mit Säuren liefert die Base weifse Salze, welche schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich sind.

Das Kusparin zeigt in salzsaurer Lösung gegen allgemeine Alkaloidreagentien das folgende Verhalten:

Lösung 1:100.

Phosphormolybdänsäure	= weifse Fällung,
Quecksilberjodidjodkalium	= „ „
Wismutjodidjodkalium	= braune Fällung,
Gerbsäure	= weifse Fällung,
Quecksilberchlorid	= „ „
Phosphorwolframsäure	= „ „
Platinchlorid	= gelbe Fällung,
Pikrinsäure	= „ „
Chromsaures Kalium	= „ „
Goldchlorid	= gelbbraune Fällung,
Ferrocyankalium	= blauweifse Fällung,
Jodjodkalium	= gelbrote Fällung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Kusparin mit schmutzig roter, bald kirschrot werdender Farbe auf; nach Verlauf von etwa 10 Minuten tritt am Rande der Flüssigkeit eine grünlich-gelbe Zone auf, welche nach der Mitte zu allmählich zunimmt. Zusatz von Wasser entfärbt die Lösung.

Titansäurehaltige Schwefelsäure löst das Alkaloid mit rötlich-braune Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser einer hellgelben Platz macht.

Rauchende Salpetersäure löst mit gelber Farbe und verwandelt die rote Lösung des Alkaloids in konzentrierter Schwefelsäure in Gelbbraun.

Zusammensetzung.

I. 0,1915 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base lieferten im offenen Rohre mit Kupferoxyd unter Vorlegen reduzierter Kupferspiralen verbrannt 0,5363 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.

II. 0,1655 g gaben unter denselben Bedingungen 0,4601 g CO_2 und 0,0863 g H_2O.

III. 0,2366 g lieferten unter denselben Bedingungen verbrannt 0,6530 g CO_2 und 0,1186 g H_2O.

IV. 0,4398 g gaben im Kohlensäurestrome mit Kupferoxyd unter Vorlegen von reduzierten Kupferspiralen verbrannt bei 753 mm Druck und bei 20° 18 ccm Stickstoff.

V. 0,4588 g gaben unter denselben Bedingungen bei 754 mm Druck und bei 20° C 19 ccm Stickstoff.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{19}NO_3$:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	74,8	74,9	74,9	75,2	—	—
H	5,9	5,3	5,6	5,56	—	—
N	4,4	—	—	—	4,7	4,7
O	14,9	—	—	—	—	—

Salzsaures Kusparin,

$C_{20}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$.

Das salzsaure Salz wurde dargestellt, indem zu dem in heifsem Wasser suspendierten, fein zerriebenen Kusparin Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion gefügt wurde. Erst beim Kochen entstand eine klare Lösung, aus welcher sich schon während des Filtrierens die gröfste Menge des gelösten Salzes wieder abschied, feine, lange, sehr schwer in Wasser, reichlich in Alkohol lösliche Nadeln von bitterem Geschmacke und von rein weifser Farbe, welche unter Verlust von Krystallwasser bei 105° ihren Glanz verlieren.

0,1972 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,0266 g H_2O = 13,1 Proz.
Die Formel $C_{20}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$ verlangt 13,5 Proz.
0,2066 g wasserfreien Salzes gaben 0,0876 g Chlorsilber = 0,02171 g HCl = 10,5 Proz.
Die Formel $C_{20}H_{19}NO_3HCl$ verlangt 10,21 Proz.

Bromwasserstoffsaures Kusparin, $C_{20}H_{19}NO_3 . HBr$.

Das Hydrobromid wurde durch Lösen von Kusparin in bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser als ein sehr schwer lösliches Salz erhalten; dasselbe bestand aus schwach gelblich gefärbten langen Nadeln von bitterem Geschmack. Das nach dem Auswaschen mit Wasser über Ätzkalk getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 105° nur eine geringe, auf hygroskopische Feuchtigkeit zurückführbare Menge Wasser.

0,3001 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1466 g AgBr = 0,06238 HBr.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{19}NO_3 . HBr$:	Gefunden:
HBr = 20,14 Proz.	20,7 Proz.

Schwefelsaures Kusparin, $(C_{20}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 7H_2O$.

Zur Herstellung dieses Salzes wurde mit peinlicher Sorgfalt eine neutrale Lösung von Kusparin in verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Aus der in der Wärme hergestellten Lösung schieden sich beim Erkalten weifse, prismatische, bitter schmeckende Nadeln aus, welche schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich waren.

0,2743 g verloren bei 105° 0,0647 g = 23,4 Proz. H_2O.
Die Formel $(C_{20}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 7H_2O$ erfordert 23,6 Proz. H_2O.
0,1864 g des Salzes lieferten 0,053 g $BaSO_4$ = 0,02271 g H_2SO_4 entsprechen 12,2 Proz.
Die Formel $(C_{20}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 7H_2O$ verlangt 11,5 Proz. H_2SO_4.

Kusparingoldchlorid, $C_{20}H_{19}NO_3HClAuCl_3$.

Durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Kusparin mit Goldchlorid im Überschufs wurde ein hellbraunes, voluminöses, mikrokrystallinisches Pulver ausgeschieden, welches so gut wie unlöslich in Wasser war. Dasselbe wurde zunächst mit salzsäure-

haltigem, dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es schmolz bei 165° und erlitt beim Trocknen keinen Verlust an Wasser.

0,1821 g des bei 105° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0607 g Au = 30 Proz.

Die Formel $C_{20}H_{19}NO_3HClAuCl_3$ verlangt 29,9 Proz.

Kusparinplatinchlorid,

$(C_{20}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$.

Durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Kusparin mit überschüssiger Platinchloridlösung wurde dies Platindoppelsalz als ein hochgelbes, aus mikrokrystallinischen Nadeln bestehendes voluminöses Krystallmehl erhalten. Das durch Krystallisation aus heifsem Wasser gereinigte Salz verlor beim Erhitzen auf 105° kein Wasser und schmolz bei 179°.

0,149 g des bei 105° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0283 g = 19,09 Proz. Pt.

Die Formel $(C_{20}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$ verlangt 18,8 Proz. Pt.

Kusparinmethyljodid,

$C_{20}H_{19}NO_3 . CH_3J$.

Kusparin wurde im geschlossenen Rohre mit der fünffachen Menge Methyljodid 3 Stunden auf 100° erwärmt. Der entstandene gelbe Krystallbrei, welcher mit braunen Jodadditionsprodukten in geringen Mengen durchsetzt war, wurde zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade eingedunstet, aus heifsem Wasser, in welchem das Jodadditionsprodukt unlöslich war, umkrystallisiert und nach dem Waschen mit Wasser zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Das so gewonnene Kusparinmethyljodid bildet gelbe, glänzende Nadeln, welche sich am Lichte und unter Einflufs der Luft bald dunkler färben, bei 105° kein Krystallwasser verlieren, intensiv bitter schmecken und bei 186° schmelzen.

0,2196 g gaben bei der Jodbestimmung nach Carius 0,1153 g AgJ = 0,06231 g = 28,4 Proz. Jod.

Die Formel $C_{20}H_{19}NO_3 . CH_3J$ verlangt 27,5 Proz.

Kusparidin,

$C_{19}H_{17}NO_3$.

Die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroleumäther gereinigte Base bildet ein feines, weifses, aus zarten Nädelchen bestehendes

Krystallmehl; bei Krystallisation aus verdünnten Lösungen aus zu rosettenförmigen Gebilden vereinigte undurchsichtige Nadeln, während die des Kusparins durchsichtig sind.

Das Kusparidin schmilzt bei 78°, löst sich leicht in Chloroform, Weingeist, Äther und Essigäther, weniger leicht in Ligroin und Petroleumäther. Seine Salze bilden weifse, feine Nadeln von bitterem Geschmacke, die leichter löslich sind als die des Kusparins, schwerer als die des Galipins und Galipidins.

Gegen allgemeine Alkaloidreagentien zeigt es das folgende Verhalten:

Lösung 1:100.

Phosphormolybdänsäure	= weifse Fällung,
Phosphorwolframsäure	= „ „
Quecksilberchlorid	= „ „
Quecksilberjodidjodkalium	= „ „
Wismutjodidjodkalium	= braune Fällung,
Gerbsäure	= weifse Fällung,
Platinchlorid	= gelbe Fällung,
Chromsaures Kalium	= „ „
Pikrinsäure	= „ „
Ferrocyankalium	= blauweifse Fällung,
Goldchlorid	= gelbbraune Fällung,
Jodjodkalium	= gelbrote Fällung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Base mit schmutzig roter, bald kirschroter Farbe, später tritt eine grünliche Färbung auf, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Titansäurehaltige Schwefelsäure löst mit intensiv rotbrauner Farbe; auf Zusatz von Wasser findet unter Ausscheidung eines gelben Pulvers Entfärbung der Lösung statt. Rauchende Salpetersäure löst das Alkaloid mit gelbbrauner Färbung auf.

Zusammensetzung.

I. 0,1851 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base gaben bei der Verbrennung im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0,5059 g CO_2 und 0,0959 g H_2O.

II. 0,1871 g gaben unter denselben Bedingungen verbrannt 0,5102 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.

III. 0,2392 g, in derselben Weise verbrannt, lieferten 0,6514 g CO_2 und 0,1242 g H_2O.

IV. 0,3157 g der über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Base gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrome mit vorgelegter Kupferspirale 16,2 ccm Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 17° entsprechend 4,6 Proz. N.

Berechnet für die Formel $C_{19}H_{17}NO_3$:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	74,3	74,5	74,4	74,3	—
H	5,5	5,75	5,7	5,8	—
N	4,5	—	—	—	4,6
O	15,7	—	—	—	—

Salzsaures Kusparidin,
$C_{19}H_{17}NO_3.HCl + 3H_2O$.

Die Überführung des Kusparidins in sein Hydrochlorid — durch Auflösen in erwärmter, verdünnter Salzsäure — wurde dadurch erschwert, dafs sich dasselbe bei seinem niedrigen Schmelzpunkte leicht in ein gelbliches Öl verwandelte und dann der Einwirkung der Salzsäure einigen Widerstand entgegensetzte. Aus der erhaltenen filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Salz als voluminöser, aus feinen Blättchen bestehender Niederschlag aus, der nach dem Trocknen über Ätzkalk ein weifses, bei der Betrachtung unter dem Mikroskope aus spiefsigen Nadeln bestehendes Krystallmehl bildete. Dasselbe ist schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich und besitzt bitteren Geschmack.

0,3449 g des über Ätzkalk getrockneten Salzes verloren bei 105° 0,0469 g = 13,6 Proz. H_2O.
0,340 g wasserfreien Salzes lieferten 0,136 g AgCl = 0,033 Cl = 9,94 Proz. HCl.
Die Formel $C_{19}H_{17}NO_3HCl + 3H_2O$ verlangt 13,6 Proz. H_2O.
Die Formel $C_{19}H_{17}NO_3.HCl$ verlangt 10,62 Proz. HCl.

Bromwasserstoffsaures Kusparidin,
$C_{19}H_{17}NO_2.HBr$.

Durch Lösen von Kusparidin in bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser unter Anwendung von Wärme konnte eine Lösung des Hydrobromids, da dasselbe in Wasser sehr schwer löslich ist, nur bei Anwendung von viel Wasser erhalten werden. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten das Salz in Form eines aus schön ausgebildeten prismatischen Krystallen bestehenden Niederschlages fast vollständig aus, welcher zwischen Filtrierpapier und schliefslich über Ätzkalk getrocknet wurde. Das so schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösliche Salz besafs bitteren Geschmack und verlor bei 105° kein Krystallwasser.

0,2996 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0,1495 g AgBr = 0,06329 g = 20,9 Proz. Br.

Die Formel $C_{19}H_{17}NO_3 . HBr$ verlangt 20,62 Proz. Br.

Schwefelsaures Kusparidin, $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.

Das Salz wurde durch genaue Neutralisation des im Wasser fein verteilten Kusparidins mit Schwefelsäure gewonnen. Es scheidet sich aus der warmen filtrierten Lösung als voluminöser, aus spiefsigen Nadeln zusammengesetzter Niederschlag aus, ist nicht schwer in Wasser, noch leichter in Spiritus löslich und schmeckt sehr bitter.

0,2126 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 105° 0,0081 g = 7,33 Proz. H_2O.

0,194 g des wasserfreien Salzes lieferten 0,0560 $BaSO_4$ = 0,0235 g = 12,11 Proz. H_2SO_4.

Berechnet für die Formel $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ = 7,05 Proz. H_2O.

Berechnet für die Formel $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2SO_4$ = 12,35 Proz. H_2SO_4.

Kusparidingoldchorid, $C_{19}H_{17}NO_3 . HCl . AuCl_3$.

Goldchlorid scheidet aus der Lösung des salzsauren Salzes das Golddoppelsalz in Form eines braunen, voluminösen, in Wasser und Weingeist so gut wie unlöslichen Niederschlages aus. Nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser und Trocknen über Ätzkalk stellt das Doppelsalz ein chokoladenfarbenes, aus mikrokrystallinischen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches krystallwasserfrei ist und bei 167° schmilzt.

0,2383 g des bei 105° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,072 g = 30,21 Proz. Au.

Die Formel $C_{19}H_{17}NO_3HCl . AuCl_3$ verlangt 30,45 Proz. Au.

Kusparidinplatinchlorid, $(C_{19}H_{17}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$.

Das durch Fällen einer Lösung des salzsauren Kusparidins mit überschüssiger Platinchloridlösung dargestellte, durch Auswaschen mit Wasser gereinigte und über Ätzkalk getrocknete Platindoppelsalz bildet ein mikrokrystallinisches, hellgelbes, in Wasser und Spiritus unlösliches Pulver, welches bei 182° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

0,1878 g des bei 105° getrockneten Doppelsalzes hinterliefsen beim Glühen 0,0352 g = 18,74 Proz. Pt.
Die Formel $(C_{19}H_{17}NO_3HCl)_2PtCl_4$ verlangt 19,1 Proz.

Kusparidinmethyljodid,
$C_{19}H_{17}NO_3 . CH_3J$.

Beim Erhitzen von Kusparidin mit überschüssigem Methyljodid während drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° wurde die anfangs entstandene Lösung in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Dieser wurde durch Erwärmen in offener Schale auf dem Wasserbade vom unveränderten Methyljodid befreit und der Rückstand, um die gleichzeitig gebildeten Jodadditionsprodukte zu eliminieren, aus heifsem Wasser umkrystallisiert.

Das so gewonnene Kusparidinmethyljodid bildet ein hellgelbes krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich ist, sehr bitter schmeckt, am Licht und bei Einwirkung der Luft sich dunkler färbt und bei 149° schmilzt. Durch ihr Verhalten zu Jodmethyl, auch durch die inzwischen von anderer Seite im hiesigen Laboratorium ausgeführte Überführung der Jodmethylverbindungen in die entsprechenden Ammoniumbasen charakterisieren sich die 4 Alkaloide der Angosturarinde als tertiäre Basen.

II. Das ätherische Öl der Angosturarinde (Angosturarindenöl).

Bei der im vorstehenden geschilderten Abscheidung der Alkaloide aus dem ätherischen Auszuge der Rinde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure blieb eine dunkelbraun gefärbte, aromatisch riechende, dicke, ölige Flüssigkeit zurück. Um aus dieser das ätherische Öl in reinem Zustande zu gewinnen, wurde dieselbe im Dampfstrom destilliert und der in Wasser unlösliche Anteil des Destillats mit entwässertem Natriumsulfat von Wasser vollkommen befreit. Das so gewonnene gelbe, an der Luft sich bald dunkler färbende Öl stimmte in seinen Eigenschaften mit dem auf meine Veranlassung von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig gütigst hergestellten und mir freundlichst in gröfserer Menge überlassenen Angosturarindenöl völlig überein. Aus 100 kg Angosturarinde erhielten Schimmel & Co. $1^1/_2$ kg reinen Öles.

Das aromatisch schmeckende und riechende Öl besitzt das spez. Gewicht 0,956 bei 15°, löst sich klar in Äther, Alkohol, Petroleum-

äther, Chloroform und Eisessig und rötet blaues Lackmuspapier. Durch Abkühlung des weder Stickstoff noch Schwefel enthaltenden Öles in einem Gemisch von Natriumsulfat und Salzsäure erfolgte weder Erstarrung, noch krystallinische Abscheidung. Eisenchlorid veränderte die alkoholische Lösung des Öles nicht. Beim Schütteln mit Kalilauge nahm das Volum des Öles nicht ab. Auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung trat keine Reduktion ein, ebenso entstand bei der Behandlung des Öles mit Phenylhydracin und mit saurem schwefligsauren Natrium keine Verbindung mit Bestandteilen des Öles, wodurch die Abwesenheit von Phenolen, Ketonen und Aldehyden erwiesen ist.

Zusammensetzung.

I. 0,2700 g Öl gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im offenen Rohre 0,800 g CO_2 = 80,82 Proz. C und 0,2592 g H_2O = 10,66 Proz. H.
II. 0,278 g Öl gaben unter denselben Bedingungen verbrannnt 0,8211 g CO_2 = 80,55 Proz. C und 0,2635 g H_2O = 10,66 Proz. H.

	I.	II.
C	80,82	80,55 Proz.
H	10,66	10,66 „

Da beim Sieden des Öles unter gewöhnlichem Drucke bald Zersetzung eintrat, wurde die fraktionierte Destillation bei 35 cm Luftdruckerniedrigung vorgenommen. Das Sieden begann bei 153°. Die Hauptmenge des Öles ging zwischen 200 und 220° über, eine gröfsere Menge siedete bei wiederholter Destillation bei 203°. Die Destillate färbten sich schrittweise mit Erhöhung der Temperatur dunkler und nahmen an spez. Gewicht zu. Die über 240° übergehenden Anteile erstarrten beim Abkühlen in einem Gemisch von Natriumsulfat und Salzsäure zu einem homogenen Brei. Über 253° begann die Zersetzung des Öles.

Die bei 203° siedende Fraktion besafs die folgende Zusammensetzung:

0,2318 g lieferten mit Kupferoxyd im offenen Rohre verbrannt 0,8719 g CO_2 = 79,12 Proz. C und 0,213 g H_2O = 10,25 Proz. H.

Die Formel $C_{12}H_{18}O$ verlangt 80,8 Proz. C und 10,1 Proz. H.

Die bei 230 bis 240° siedende Fraktion lieferte bei der Analyse die folgenden Werte:

0,274 g gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im offenen Rohre 0,8958 g CO_2 = 89,19 Proz. C und 0,2675 g H_2O = 10,88 Proz. H.

Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen des Öles, von welchen auch die niedrigst siedenden Terpene enthalten, wird fortgesetzt.

III. Der Bitterstoff der Angosturarinde (Angosturin).

Der Bitterstoff der Angosturarinde ist sowohl in Weingeist wie in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Äther. Er wird zweckmäfsig aus dem spirituösen Auszuge der bereits mit Äther erschöpften Rinde isoliert. Aus diesem wird, wie beschrieben (vergl. S. 579), durch Destillation der Alkohol entfernt, der Destillationsrückstand mit Natriumkarbonat alkalisiert und durch Ausschütteln mit Äther von den Alkaloiden befreit. Die Abscheidung des Bitterstoffes in reinem Zustande aus den in Äther unlöslichen Anteilen des spirituösen Auszuges ist jedoch noch mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Der Versuch, durch Digerieren mit Kohle der verdünnten wässerigen Lösung den Bitterstoff zu entziehen und durch nachheriges Auskochen der Kohle mit Alkohol in reinem Zustande zu gewinnen, schlug fehl. Ebenso resultatlos verlief der Versuch, die Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd einzudampfen, das Gemisch mit Wasser aufzunehmen, zu filtrieren und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei zu befreien. Aus dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlage schied sich der Bitterstoff beim Einengen nur als dunkelbraunes Harz aus. Mehr Erfolg ergab das folgende Vorgehen. Die wässerige Lösung des Bitterstoffes wurde mit überschüssiger Gerbsäure und viel Wasser versetzt. Es schied sich eine zähe, glänzend braune Masse aus, welche durch längeres Kneten in Wasser von der überschüssigen Gerbsäure befreit wurde. Der so gereinigte Niederschlag wurde in Weingeist gelöst und mit essigsaurer Bleilösung im Überschufs versetzt. Von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltriert, dieser sodann mit Weingeist ausgewaschen und mit Wasser ausgekocht. Sowohl die braune spirituöse, als auch die schwächer gefärbte wässerige Lösung hatten einen intensiv bitteren Geschmack.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung schied sich etwa bei erreichter Sirupsdicke ein grünliches Krystallmehl in geringer Menge aus, welches neutral reagierte und bei 210° schmolz. Das Filtrat von diesem besafs stark saure Reaktion, Äther entzog demselben eine Säure, welche beim Verdunsten des Äthers teils krystallinisch, teils harzig zurückblieb. Die nähere Charakterisierung beider Körper mufste wegen der geringen Mengen, welche von denselben erhalten wurden, einstweilen unterbleiben.

Die durch Ausschüttelung mit Äther gereinigte Bitterstofflösung hinterliefs beim Einengen schliefslich über Schwefelsäure ein braunes,

sprödes Harz. Dieses wurde nochmals in Wasser aufgenommen, und der Lösung durch Digestion mit Pflanzenblutkohle der Bitterstoff entzogen. Die den Bitterstoff enthaltende Kohle wurde von der wässerigen jetzt farblosen und nicht mehr bitter schmeckenden Flüssigkeit abfiltriert, mit kaltem Wasser mehrmals abgewaschen und nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der Bitterstoff ging in Lösung und hinterblieb beim Abdunsten des Lösungsmittels als ein durchsichtiger, im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer hellgelben Masse erstarrender Körper. Derselbe reagierte noch stark sauer, wurde deshalb nochmals wiederholt mit kleinen Mengen Äther behandelt, schliefslich in Eisessig gelöst und die Lösung im Exsiccator eingetrocknet.

Das so erhaltene Angosturin ist ein gelblich-braunes mikrokrystallinisches Krystallmehl, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig löst. Aus der Lösung in Eisessig fällt Äther den Bitterstoff als weifses Pulver aus. Filtriert man dieses rasch ab und trocknet bei Ausschlufs der Luft, so wird das Angosturin als weifses, krystallinisches, bei 58° schmelzendes Pulver erhalten.

Zusammensetzung.

I. 0,2472 g gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd 0,4883 g CO_2 = 53,87 Proz. C und 0,1361 g H_2O = 6,11 Proz. H.

II. 0,2566 g gaben unter denselben Bedingungen 0,5094 g CO_2 = 53,52 Proz. C und 0,1429 g H_2O = 6,13 Proz. H.

Daraus berechnet sich für die Zusammensetzung des Angosturins die Formel $C_9H_{12}O_5$ oder $C_{18}H_{24}O_{10}$.

Berechnet für die Formel $C_9H_{12}O_5$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	54,00	53,87	53,62
H	6,00	6,11	6,13
O	40,00	—	—

Mit diesem Angosturin wird vermutlich der von Saladin (l. c.) isolierte stickstofffreie Körper identisch sein, dessen Schmelzpunkt allerdings etwas niedriger, nämlich bei 45°, angegeben wurde.

IV. Das Glykosid der Angosturarinde.

Eine wässerige Abkochung der durch Perkolieren mit Äther und Spiritus von Alkaloid und Bitterstoff befreiten Rinde mit Wasser zeigte

beim Alkalisieren durch Ammoniak oder Natriumkarbonat deutliche Fluorescenz, welche namentlich bei einfallendem Lichte ein herrliches Farbenspiel hervorrief. Noch intensiver zeigt diese Erscheinung eine Abkochung der perkolierten Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Es lag die Vermutung nahe, dafs ein Glykosid in der Rinde vorhanden war, dessen Spaltungsprodukt der fluorescierende Körper sei, welcher letztere teilweise schon frei in der getrockneten Rinde existierte. In der That konnte nach dem Kochen des schwach fluorescierenden wässerigen Auszuges der Rinde mit verdünnter Schwefelsäure eine erhöhte Fluorescenz konstatiert werden.

Die Versuche, des Glykosides selbst habhaft zu werden, haben bislang, wohl infolge der leichten Zersetzbarkeit desselben, befriedigende Resultate noch nicht ergeben, dagegen liegen bezüglich des Spaltungsproduktes des Glykosides schon einige Anhaltspunkte vor.

Die durch Absetzen und Filtrieren geklärte Flüssigkeit, welche durch Auskochen der Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhalten wurde, reduzierte sowohl Fehling'sche Lösung wie auch alkalische Gold- und Silberlösung stark. Essigsaures Blei bewirkte eine graubraune Fällung, das Filtrat des erhaltenen Niederschlages besafs die Eigenschaft zu fluorescieren aber noch in geringerem Grade, und in erhöhtem Mafse die Fähigkeit, Kupfer, Gold- und Silbersalze zu reduzieren. Da die Bleiverbindung des fluorescierenden Körpers somit in essigsäurehaltigem Wasser löslich war, so wurde zunächst zur Entfernung desselben das Filtrat mit Bleihydroxyd digeriert, filtriert und das jetzt nicht mehr fluorescierende Filtrat auf Traubenzucker mit Erfolg untersucht; Fehling'sche Lösung und Knapp'sche Lösung, ebenso alkalische Wismutnitratlösung wurden durch dies Filtrat reduziert. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der mit wenig Natronlauge erhitzten Flüssigkeit trat Rotfärbung ein. Phenylhydracin rief in schwach essigsaurer Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Der Bleiniederschlag wurde in Wasser verteilt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt und vom gebildeten Bleisulfid filtriert. Versuche, der bräunlich-gelben Lösung den in alkalischer Lösung fluorescierenden Körper durch Lösungsmittel, wie Chloroform, Petroleumäther und Benzol, zu entziehen, waren erfolglos. Äther extrahierte eine scharf schmeckende und riechende, flüchtige Säure in sehr geringen Mengen, deren nähere Untersuchung als vor der Hand aussichtslos unterblieb. Zur Entfernung der in der wässerigen Lösung vorhandenen

Schwefelsäure wurde diese zunächst mit überschüssigem Baryumkarbonat digeriert, vom Baryumsulfat abfiltriert, das Filtrat mit Bleihydroxyd gefällt und der entstandene Niederschlag durch Waschen mit Wasser von Baryumsalzen befreit. Der Bleiniederschlag wurde wiederum mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die entbleite Lösung auf ein kleines Volum eingeengt. Das im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer braunen, harzigen Masse erstarrte Produkt wurde nochmals an Blei gebunden und das gewonnene Bleisalz mehrmals aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, wodurch schliefslich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver erhalten wurde. Dasselbe war in Wasser und Alkohol unlöslich, in erwärmter, verdünnter Essigsäure und Salpetersäure löslich.

Zusammensetzung.

I. 0,7151 g der lufttrockenen Substanz gaben beim Erwärmen auf 105° 0,0845 g H_2O = 11,80 Proz.

II. 0,4595 g wasserfreien Salzes lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd im offenen Rohre 0,5328 g CO_2 = 31,61 Proz. C und 0,1313 g H_2O = 3,17 Proz. H.

III. 0,4029 g, unter den gleichen Bedingungen verbrannt, gaben 0,4705 g CO_2 = 31,7 Proz. C und 0,1068 g H_2O = 2,94 Proz. H.

IV. 0,6306 g wasserfreien Salzes lieferten 0,3133 g $PbSO_4$ = 33,4 Proz. Pb.

V. 0,2109 g wasserfreien Salzes lieferten 0,0933 g $PbSO_4$ = 33,7 Proz. Pb.

Die erhaltenen Zahlen passen auf eine Verbindung der Formel. $Pb(C_8H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$.

Berechnet für $Pb(C_8H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 11,8 Proz.	11,80 Proz. H_2O.

Berechnet für $Pb(C_8H_{11}O_6)_2$:		Gefunden:			
		II.	III.	IV.	V.
C	31,44	31,61	31,7	—	—
H	3,27	3,17	2,94	—	—
Pb	33,40	—	—	33,4	33,7

Mithin lag das Bleisalz einer Säure der Formel $C_8H_{12}O_6$ vor Die durch Zerlegen des Bleisalzes gewonnene Säure konnte krystallinisch, aber nur in zu eingehenden Untersuchungen bislang unzureichenden Mengen erhalten werden.

Aus ihrem Verhalten zu Phenylhydracin und Hydroxylamin geht hervor, dafs eine Keton- oder Aldehydsäure vorliegt. Die Lösung der

Säure zeigt in hervorragendem Grade die Eigenschaft, in ammoniakalischer Lösung zu fluorescieren.

Die weitere Untersuchung der Bestandteile der Angosturarinde, als welche bislang vier gröfstenteils im freien Zustande vorhandene krystallisierte Alkaloide, Galipin, Galipidin, Kusparin und Kusparidin, die untereinander in naher Beziehung zu stehen scheinen, ferner noch nicht näher untersuchte amorphe Basen, ätherisches Öl, ein Bitterstoff Angosturin und ein Glykosid konstatiert werden konnten, wird fortgesetzt.

Mitteilung aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Über Morphinkarbonsäureester.

Von Robert Otto und Albert Holst.

(Eingegangen den 20. XI. 1891.)

Den Versuchen, über welche in der nachstehenden Abhandlung Bericht erstattet werden soll, lag die folgende Idee zu Grunde. Gelegentlich seiner Arbeiten über Sulfonkarbonsäuren machte der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Rössing die Entdeckung der esterifizierenden Wirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers (Chlorameisensäureäther). Als er behufs Darstellung des niedrigsten Gliedes der Reihe der Sulfonkarbonsäuren, mit Resten aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Radikalen RSO_2, der Phenylsulfonameisensäure, äquimolekulare Mengen von Chlorkohlensäureäther und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol zusammenbrachte, zeigte sich, dafs die Reaktion nur zum kleinsten Teile gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5SO_2COOC_2H_5,$$

also unter Bildung des gesuchten Phenylsulfonameisensäureesters sich vollzog, sondern im wesentlichen entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + C_6H_5SO_2C_2H_5,$$

also unter Abspaltung von Kohlendioxyd, und dafs dabei der mit dem lange bekannten Äthylphenylsulfon isomere, einer neuen bis dahin unbe-

kannten Klasse von Verbindungen angehörende Äthyläther der Benzolsulfinsäure entstand[1]. Diese Reaktion, die im weiteren die Veranlassung dazu gab, eingehend das Verhalten des Chlorkohlensäureäthylesters gegen Alkalisalze anderer organischer Säuren zu studieren und so die gemeinschaftlich von dem einen von uns und Wilhelm Otto verfafste Abhandlung: Bildung von Estern und Anhydriden mittelst Chlorkohlensäureäthyläthers entstehen liefs[2], erweckte nun auch den Gedanken, zu versuchen, ausgehend vom Morphin mittelst Chlorkohlensäureester zu dem Kodeïn, bekanntlich Methylmorphin, wie auch zu dessen Homologen zu gelangen. Zu dem Zwecke brauchte nur der Wasserstoff des „phenolischen" Hydroxyls, welches bekanntermafsen in der Morphinmolekel angenommen werden darf, durch Kalium ersetzt und die so entstehende salzartige Verbindung mit jenem Agens behandelt zu werden. Trat dann an Stelle des Kaliumatomes, gemäfs der Gleichung:

$$C_{17}H_{18}NO_2.OK + ClCOOCH_3 = C_{17}H_{18}NO_2.O.COOCH_3 + KCl$$

der Chlorkohlensäureesterrest $COOCH_3$ in das Morphin ein und gelang es, diesen Morphinkarbonsäuremethylester weiter unter Abspaltung von Kohlendioxyd, im Sinne der Gleichung:

$$C_{17}H_{18}NO_2.O.COOCH_3 = CO_2 + C_{17}H_{18}NO_2.O.CH_3$$

glatt zu zerlegen, oder erfuhr er etwa gar diese Zerlegung spontan, wie der aus benzolsulfinsaurem Salz und Chlorkohlensäureäther sich ohne Zweifel zunächst bildende Karbonsäureester (Phenylsulfonameisensäureester), so war dadurch das Problem mutmafslich gelöst. Unsere Versuche haben nun allerdings unzweifelhaft dargethan, dafs sich bei Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Kaliummorphinat für das Kalium desselben jene Chlorkohlensäurereste: $COOR$[3] substituieren lassen, leider aber des weiteren gezeigt, dafs diese Morphinkarbonsäureester, soweit die gesammelten Erfahrungen einen Schlufs gestatten, erst unter Umständen Kohlendioxyd abspalten, unter welchen die sich ergebenden Morphinkarbonsäurefragmente eine eingehende Zersetzung in undefinierbare Verbindungen erfahren.

[1] Vergl. R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Konstitution der Sulfinsäuren. II. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2493.

[2] Vergl. dieses Archiv 228, 499.

[3] $R = CH_3$ oder C_2H_5.

Darstellung der Morphinkarbonsäureester.

Die Darstellung der Ester ist eine sehr einfache Angelegenheit. Man löst zu dem Zwecke etwa 10 g des Alkaloides in nicht zu konzentrierter, etwa 10proz. wässeriger Kalilauge auf, so dafs auf jede Molekel der organischen Base etwas mehr als eine Molekel Kali kommt, überschichtet diese einen kleinen Überschufs des letzteren enthaltende Lösung des Morphinates mit einer beiläufig 10proz. Lösung von etwas mehr als der äquimolekularen Menge von Chlorkohlensäuremethyläther oder der entsprechenden Äthylverbindung in Benzol, zweckmäfsig in einem sogenannten Scheidetrichter und schüttelt gut durch. Unter geringer Temperaturerhöhung vollzieht sich die Reaktion in kurzer Zeit, indem die Benzollösung ihren eigentümlichen, stechenden, die Gegenwart des Chlorkohlensäureesters kennzeichnenden Geruch einbüfst, das Chlorkalium in die wässerige Flüssigkeit wandert, nebst den kleinen Mengen etwa regenerierten Morphins, die gebildeten Morphinkarbonsäureester hingegen von dem Benzol aufgenommen werden, worin sie ausnehmend löslich sind. Um sicher zu gehen, alles Morphinat in die Karbonverbindung umzuwandeln, empfiehlt sich der geringe Überschufs an Chlorkohlensäureester, und um etwa regeneriertes Morphin welches, wie es in Äther in amorphem Zustande bekanntlich löslich ist, auch in Benzol löslich sein könnte, bestimmt in die wässerige Flüssigkeit zu bringen, der Überschufs von Ätzkali. Dieser schafft dann den weiteren Vorteil, etwa aufser Reaktion bleibende Anteile von Chlorkohlensäureester zu zersetzen, d. h. leicht zu Alkohol und Karbonat zu verseifen. Nach vollständig beendeter Reaktion läfst man ruhig stehen und trennt die obere, nicht mehr nach Chlorkohlensäureester riechende, klare und fast farblose Benzollösung von der unteren, wässerigen, noch deutlich alkalisch reagierenden, meistens gelblich gefärbten Flüssigkeit. Aus jener erhält man die Karbonester durch Verdunsten im Wasserbade. Die Ausbeute ist eine quantitative. So erhielten wir z. B. aus 10 g Morphin durchschnittlich 11,5 g Methylkarbonsäureester statt 11,3 g, d. i. die theoretische Menge. Bei Anwendung von Äther statt des Benzols haben wir nach diesem Verfahren weit schlechtere Ausbeuten erhalten, mutmafslich, weil in der Ätherlösung der entstandene Karbonsäureester nicht so wie in dem Benzol vor der Einwirkung des Kalis der wässerigen Flüssigkeit geschützt ist, aus naheliegenden Gründen.

Zu bemerken ist noch, dafs die Chlorkohlensäureester des Handels meistens etwas freie Salzsäure und gewisse Mengen von Kohlensäureestern, z. B. $CO(OCH_3)_2$, enthalten, und dafs man sie von diesen Verunreinigungen auf dem Wege der fraktionierten Destillation zweckmäfsig reinigt, nachdem man sie eine kurze Zeit über feingepulverter Bleiglätte hat stehen lassen. Eine gröfsere Menge als 10 g des Alkaloides für eine Darstellung anzuwenden, halten wir nicht für ratsam, da dadurch die Ausbeute mehr oder weniger herabgemindert zu werden scheint. Für diejenigen, welche die Verbindungen darstellen wollen, bemerken wir noch, dafs 10 g Morphin (NB. $\overset{+}{M}o$, H_2O[1]) entsprechen 1,9 g Kaliumhydroxyd und 3,1 g Chlorkohlensäuremethyläther oder 3,6 g Chlorkohlensäureäthyläther.

Auch in weingeistiger Lösung kann man die Verbindungen, das Morphinat und die Ester, aufeinander einwirken lassen, aber der Prozefs verläuft dann lange nicht so glatt und ist nicht so sicher zu handhaben wie unter den angegebenen Bedingungen. Ferner mufs man weit gröfsere Mengen (etwa doppelt so viel) von Chlorkohlensäureestern gebrauchen, und es bleibt, da unter Umständen mehr oder weniger Morphin regeneriert wird, die Ausbeute häufig erheblich hinter der theoretischen zurück,[2] ganz abgesehen davon, dafs die Darstellungsweise im Vergleich zu der anderen erheblich umständlicher ist. So resultiert, wenn man mit alkoholischen Lösungen arbeitet[3] — um nur einiges in dieser Beziehung hervorzuheben — eine stark saure, den Karbonsäureester in Form von salzsaurem Salz enthaltende Flüssigkeit, die, bevor man ihr den Ester mit Benzol entziehen kann, zur Verjagung des Weingeistes eingedunstet und zuvor genau neutralisiert werden mufs, da sonst der entstandene Morphinkarbonsäureester unter Rückbildung von Morphin gespalten werden würde. In dem Verdunstungsrückstande ist nun aber der Ester nach wie vor als Hydrochlorat enthalten und deshalb behufs seiner Aufnahme in Benzol erst wieder durch Kali in Freiheit zu setzen.

---

[1] Das Morphin krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

[2] Nicht immer! Wir haben mitunter fast theoretische Ausbeuten erhalten.

[3] Die Lösungen der Agentien, des Morphinates und Esters gieſst man zweckmäfsig auf einmal zusammen, nachdem man sie auf etwa 5° abgekühlt hat, und läfst kurze Zeit in der Kälte stehen. Die Reaktion erfolgt fast momentan.

Eigenschaften des Methyläthers der Morphinkarbonsäure sowie der entsprechenden Äthylverbindung.

Aus der Lösung in Benzol hinterbleiben die Verbindungen zunächst als völlig amorphe firnifsartige, mehr oder weniger gelbliche, spröde, beim Reiben stark elektrisch werdende Massen, von schwach bitterem, dann anhaltend brennendem Geschmack, welche in der Wärme die Konsistenz sehr dicker Balsame annehmen und beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nach einiger Zeit, aber nicht regelmäfsig, strahlig krystallinisch werden. Den Schmelzpunkt des so umgewandelten Methyläthers fanden wir bei 116 bezw. 120°, den des krystallinisch erstarrten Äthyläthers bei 113°. Es ist bemerkenswert, dafs die aus der Benzollösung sich ergebenden Verbindungen, auch wenn sie stundenlang zur Verflüchtigung der letzten Reste des Lösungsmittels im sirupösen Stande erwärmt werden, immer noch Benzol zurückhalten.[1] Das läfst sich daraus entnehmen, dafs sie beim Aufnehmen in verdünnten Säuren — wodurch sie in lösliche Salze verwandelt werden — durch Benzoltröpfchen milchig getrübte Flüssigkeiten geben. Wir halten es diesem Verhalten gegenüber für sehr wahrscheinlich, dafs die Ester sich mit Benzol chemisch verbinden[2] und dafs dazu die beregten Krystallisationsverhältnisse derselben in naher Beziehung stehen. Wir beobachteten auch, dafs aus der Lösung in Äther die Ester sofort in weit härteren Massen sich ergeben als aus der Lösung in Benzol. Die Löslichkeit der Verbindungen anlangend, so sind sie leicht in Benzol, Alkohol und auch in Äther, Chloroform, Essigäther wie Schwefelkohlenstoff löslich. Aus der Lösung in Benzol werden sie durch Petroleumäther in Form von gelblichen, harzigen Massen gefällt, deren Schmelzpunkt für beide Ester bei 45 bis 50° liegend gefunden wurde. In Wasser sind die Ester kaum löslich, doch erteilen sie demselben stark alkalische Reaktion, wie sie denn auch trotz der in ihnen enthaltenen Gruppe COOR[3] den Charakter ausgeprägter, einsäuriger Basen besitzen, sich demnach gleich der Muttersubstanz mit je einer Molekel einbasischer Säuren zu neutralen Salzen vereinigen.

---

[1] Daraus erklärt sich wohl auch das Plus der Ausbeute an Estern gegenüber der theoretischen (s. oben).

[2] Wie das ja nachgewiesenermafsen andere organische Verbindungen vermögen.

[3] $R = CH_3$ oder C_2H_5.

Die Lösung des salzsauren Salzes der einen wie der anderen Verbindung wird durch Platinchlorid, Goldchlorid, Phosphorwolframsäure, Phospormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumzinkjodid, nicht aber durch Gerbsäure gefällt.

Fröhde's Reagens ist auf die Ester ohne Einwirkung, konzentrierte Salpetersäure löst sie zu gelblichen, konzentrierte Schwefelsäure zu schwach violetten, auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelblich werdenden Flüssigkeiten, Eisenchlorid nimmt sie ohne Blaufärbung auf (Unterschiede vom Morphin).

Salze.

Man erhält diese einfach durch Neutralisation der Ester mit den betreffenden Säuren, wenn angänglich, in alkoholischer Flüssigkeit, wobei ein Überschufs der Säure zu vermeiden ist, da dieser leicht zersetzend auf die entstandenen Salze einwirkt.

a) Salze des Morphinkarbonsäuremethyläthers.

Sulfat. Leichtes, weifses, mikrokrystallinisches Pulver, in Wasser nicht eben leicht löslich, weit löslicher in heifsem Weingeist. Schmelzpunkt 225°. Die Analyse des über Schwefelsäure und dann bei 100° getrockneten Salzes führte zu nachstehenden Ergebnissen:

I. 0,2898 g gaben bei der Elementaranalyse 0,615 g CO_2 und 0,159 g H_2O.
II. 0,2930 g einer anderen Darstellung gaben 0,6228 g CO_2 und 0,1510 g H_2O,
III. 0,51875 g gaben 17,5 ccm N (bei 24° und 753 mm), entsprechend 3,8 Proz. N.
IV. 0,3570 g gaben 0,1075 g $BaSO_4$ = 12,67 Proz. H_2SO_4 = 4,1 Proz. S.
V. 0,377 g einer dritten Darstellung gaben 0,1115 g $BaSO_4$, entsprechend 12,4 Proz. H_2SO_4 oder 4,0 Proz. S.

Auf Grund dieser Ergebnisse berechnet sich für das Salz die Formel $(C_{17}H_{18}NO_2 . O . COOCH_3)_2H_2SO_4$, wonach dasselbe das neutrale Sulfat einer einsäurigen Base, des Morphinkarbonsäuremethylesters, darstellt:

Berechnet nach Formel $(C_{17}H_{18}NO_2 . O . COOCH_3)_2 . H_2SO_4$:			Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C_{38}	456	58,2	57,9	57,95	—	—	—
H_{44}	44	5,5	6,1	5,7	—	—	—
N_2	28	3,6	—	—	3,8	—	—
S	32	4,1	—	—	—	4,1	4,0
O_{14}	224	28,6	—	—	—	—	—
	784	100,0					

Oder es entsprechen der Formel $(C_{17}H_{18}NO_2 . OCOOCH_3)_2 . H_2SO_4$ 12,5 Proz. H_2SO_4; gefunden 12,8 Proz. (IV.) bezw. 12,4 Proz. (V.)

Salzsaures Salz. In Wasser ausnehmend löslich; die sirupöse Lösung erstarrt im Exsiccator krystallinisch.

Platindoppelsalz. Durch Fällung der wässerigen Lösung des Hydrochlorates mit Platinchlorid und Auswaschen des entstehenden gelben, krystallinischen Niederschlages mit etwas Weingeist erhalten.

0,2 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes geben 0,036 g = 18 Proz. Platin.

Die Formel $(C_{17}H_{18}NO_2 . O . COOCH_3 . HCl)_2PtCl_4$ verlangt 17,8 Proz. Platin.

b) Salze des Morphinkarbonsäureäthyläthers.

Sulfat. Gleicht der entsprechenden Methylverbindung, ist aber leichter löslich als diese.

0,1387 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0385 Baryumsulfat, entsprechend 11,7 Proz. H_2SO_4.

Der Formel $(C_{17}H_{18}NO_2 . O . COOC_2H_5)_2 SO_4H_2$ entsprechen 12,1 Proz. H_2SO_4.

Salzsaures Salz. Wie die entsprechende Methylverbindung in Wasser sehr leicht löslich und beim Verweilen im Exsiccator in kleinen Krystallen sich abscheidend.

Platindoppelsalz. Gleicht dem entsprechenden Salze des Methylkarbonsäureesters.

0,2546 g des Salzes gaben 0,0451 g = 17,7 Proz. Platin.
0,3108 g einer anderen Bereitung gaben 0,0557 g = 17,6 Proz. Platin.

Die Formel $(C_{17}H_{18}NO_2 . O . COOC_2H_5 . HCl)_2 PtCl_4$ verlangt 17,3 Proz. Platin.

Beim Umkrystallisieren aus heifsem Weingeist scheint sich dieses Salz, wie auch die entsprechende Methylverbindung, unter Bildung von Morphindoppelsalzen zu zersetzen, worauf die Zunahme des Platingehaltes deutet.

Oxalat. Aus ganz verdünntem Weingeist in kleinen weifsen Krystallen erhalten.

0,276 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,020 g CaO = 0,0321 Oxalsäure = 11,2 Proz.

Der Formel $(C_{17}H_{18}NO_2 . O . COOC_2H_5)_2 . C_2H_2O_4$ entsprechen 11,5 Proz. $C_2H_2O_4$.

Das lufttrockene Salz verlor bei 110° im Durchschnitt aus zwei Bestimmungen 4,0 Proz. Wasser. Es enthält hiernach $2H_2O$. (Berechnet 4,2 Proz. H_2O.)

Verhalten der Morphinkarbonsäureester gegen Basen.

Wenn man zu einer verdünnten Lösung eines Salzes der Ester wässeriges Ammoniak im Überschufs fügt, so scheiden sich die, wie erwähnt, in kaltem, selbst heifsem Wasser kaum löslichen, regenerierten Ester nicht aus, bleiben vielmehr in Lösung und lassen sich dieser, z. B. durch Benzol, entziehen. Man mufs hiernach annehmen, dafs dem Ammoniak gegenüber die Ester die Rolle einer Säure spielen, durch die Base in wasserlösliche Verbindungen verwandelt werden. Es ist dieses um so auffallender und interessanter, als die Ester, die ja durch Eintritt von Karboxalkyl an Stelle des Wasserstoffs des einen phenolischen Hydroxyls entstanden sind, nur noch ein hydroxylisches Wasserstoffatom enthalten, welches in der Muttersubstanz, dem Morphin, nicht durch metallische Radikale (bei Einwirkung von Basen) ersetzt werden kann, und weil das Morphin mit seinem phenolischen Hydroxyl wohl in Kalilauge oder Natronlauge, keineswegs aber — wie allgemein bekannt — in Ammoniakflüssigkeit auflöslich ist. Die ammoniakalische Lösung der Ester setzt nach einiger Zeit schon in der Kälte, schneller, fast sofort, beim Erwärmen, Krystalle von Morphin ab, infolge davon, dafs die Ester unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Kohlendioxyd Verseifung erfahren. Versetzt man konzentrierte Salzlösungen der Ester mit wässerigem Ammoniak, so scheidet sich der gröfste Teil der in Freiheit gesetzten Ester in Gestalt von harzigen oder pflasterartigen, selbst im grofsen Überschufs des Fällungsmittels unlöslichen Massen ab. Noch leichter als durch Ammoniak erleiden natürlich die Ester die beregte Verseifung durch fixe Basen, welche gleich dem Ammoniak aus konzentrierter Salzlösung die Ester zum gröfseren Teil pflasterartig abscheiden, verdünnte Salzlösungen aber nicht fällen.[1] Bei der leichten Verseifbarkeit der Ester, die unter Abspaltung von Kohlensäure vor sich geht, empfiehlt es sich selbstverständlich, bei der Darstellung der Verbindungen aus Morphinat und Chlorkohlensäureestern einen zu grofsen Überschufs an Kali zu vermeiden.

[1] Auch Barytwasser, im Überschufs angewandt, löste die freien Äther; beim Erwärmen trübte sich die Lösung bald infolge der Abscheidung von kohlensaurem Baryum.

Die Verseifung der Ester unter Abspaltung von Kohlensäure erfolgt übrigens schon beim bloßen Kochen derselben mit Wasser. In dem Destillate aus der so sich ergebenden morphinhaltigen Flüssigkeit ließ sich mit Leichtigkeit Methylalkohol bezw. Äthylalkohol nachweisen. Ja schon beim längeren Aufbewahren der Ester in nicht völlig schließenden Gefäßen findet diese Zersetzung statt; die Präparate sind dann mehr oder weniger unlöslich in Benzol, der darin nicht lösliche Anteil besteht aus regeneriertem Morphin.

Verhalten der Morphinkarbonsäureester bei höherer Temperatur.

Erhitzt man den Morphinkarbonsäuremethylester, am besten im Ölbade, so tritt, nachdem vorher das etwa in dem Ester enthaltene Benzol sich abgespalten hat, zwischen 110 und 120° unter starkem Aufschäumen der teigigen Masse lebhafte Gasentwickelung ein, und es resultiert ein dunkelgrünes, kleinblasiges, harziges, sprödes Produkt (P). Das Gas besteht aus Kohlendioxyd, enthält jedoch außerdem noch sehr geringe Mengen eines alkalisch reagierenden Körpers, dessen Geruch an den des Trimethylamins erinnert. 29,93 g reinen, aus Äther erhaltenen und demnach benzolfreien Methyläthers verloren beim Erhitzen bis 120° 3,81 g, also 12,73 Proz. an Gewicht.

Nach Gleichung $C_{17}H_{18}NO_2 . O . COOCH_3 = CO_2 + C_{17}H_{18}NO_2OCH_3$ hätten diese 12,82 Proz. CO_2 verlieren müssen, so daß der stattgehabte Gewichtsverlust nahezu mit der Theorie sich deckt.

Bei einem anderen Versuche wurden aus 11,2 g des Esters 0,3 ccm des alkalischen, von Kalilauge nicht absorbierbaren Gases erhalten und der Gewichtsverlust zu 12,6 Proz. konstatiert.

Das dunkelgrüne, amorphe Zersetzungsprodukt, dessen Farbe an die des bekannten Zersetzungsproduktes des Apomorphins erinnerte, war kaum in Äther löslich, löste sich aber reichlich in Chloroform und in Alkohol, anfangs mit dunkelgrüner, später braun werdender Färbung. Heißes Wasser nahm, wenn auch schwierig, einen Teil des Produktes auf, die alkalisch reagierende Lösung schied beim Erkalten braune, harzige Flocken aus. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und wässeriger Weinsäure ergaben sich rotbraune Lösungen, die beim Verdunsten eine amorphe Masse hinterließen. Die Lösung in Salzsäure gab mit Goldchlorid wie auch mit Platinchlorid gelbe, flockige Niederschläge, die sich nach einiger Zeit wieder lösten. Diese Lösungen gaben beim Verdunsten

im Exsiccator gelbe, amorphe Rückstände. Durch Phosphorwolframsäure, Quecksilberjodidodkalium, Phosphormolybdänsäure wurde die salzsaure Lösung weifs gefällt, Quecksilberchlorid erzeugte darin, vorausgesetzt dafs sie hinreichende Konzentration besafs, einen gelblichweifsen Niederschlag, der harzige Beimengungen enthielt, in heifsem Wasser und auch in Weingeist bei höherer Temperatur mit gelber Farbe auflöslich war. Die dunkelgrüne alkoholische Lösung der freien Base (P) gab mit alkoholischem Sublimat einen graugrünen Niederschlag, das Filtrat von diesem bald rein weifse, flockige Massen, und die von diesen abgegangene Flüssigkeit endlich bei langsamem Verdunsten weifse, an der Luft bald verwitternde Warzen.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich wenigstens so viel, dafs das in Rede stehende, unter Kohlendioxydabspaltung aus dem Morphinkarbonsäureester hervorgegangene Produkt (P) kein Kodeïn ist, wahrscheinlich vorläufig nicht definierbare Kondensationsprodukte dieser Verbindung darstellt.

Der Äthyläther der Morphinkarbonsäure verhält sich beim Erhitzen der Methylverbindung ganz analog.

Ob es möglich ist, die Ester so unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu zerlegen, dafs dabei zugängliche Zersetzungsprodukte, vielleicht gar Kodeïn oder Methylkodeïn, entstehen, müssen weitere Versuche lehren, die wir uns vorbehalten haben wollen.

Die physiologische Wirkung der beschriebenen Ester endlich anlangend, so hat darüber Herr Professor Dr. v. Schröder in Heidelberg (früher in Strafsburg) Versuche angestellt und die Ergebnisse dieser gütigst wie folgt mitgeteilt.

Die Wirkung der Morphinkarbonsäureäther, der Methyl- und Äthylverbindung, hat mit der des Morphins nur wenig Ähnlichkeit, erinnert vielmehr an diejenige des Kodeïns. An Fröschen treten nach Vergiftung mit obigen Körpern nur ganz flüchtige narkotische Wirkungen auf, während sehr bald Steigerung der Reflexerregbarkeit des Rückenmarkes sich geltend macht, welche sich bis zu tetanischen Krämpfen steigert. An Kaninchen und Hunden sieht man bei subkutaner Applikation des Giftes eigentümliche Zustände centraler Lähmung erscheinen. Kaninchen sitzen wie stumpf da und ertragen alle möglichen Lagen, ohne aber in einen wirklichen Schlaf zu verfallen. Bei Hunden ist es ähnlich, nur scheint bei diesen Tieren das Rückenmark besonders stark von der Wirkung getroffen zu werden. Noch am zweiten Tage

nach der Ausführung des Versuches war ein Hund nicht imstande seine Hinterbeine normal zu dirigieren, sondern bediente sich ihrer in ganz unkoordinierter Weise.

Nachschrift.

Wir haben mittlerweile, wie wir nachträglich gelegentlich der Korrektur der vorstehenden Mitteilungen bemerken wollen, die Überführung des Morphinkarbonsäuremethylesters in Kodeïn durch Erhitzen seiner Lösung in Benzol, aber leider auch so ohne Erfolg, versucht. Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich in einer solchen Lösung der Ester nur sehr langsam. Als diese ungefähr 80 Stunden am Rückflufskühler im Wasserbade im Sieden erhalten war, hatte sie sich bräunlich gefärbt und eine nicht gerade beträchtliche Menge eines chokoladenbraunen krystallinischen Produktes — P — abgeschieden, welches in verdünnter wässeriger Salzsäure bis auf geringe Mengen amorpher, harziger Massen löslich war und aus unreinem Morphin bestand. Die von P abgehende Lösung hinterliefs im Wasserbade eine dunkle, zähe, terpentinartige Masse, die wesentlich den gröfstenteils unverändert gebliebenen Morphinkarbonsäureester darstellte, dagegen keine nachweisbare Menge von Kodeïn enthielt. An siedendes Wasser trat der Balsam nur kleine Mengen des, wie oben erwähnt wurde, darin nicht völlig unlöslichen Methylesters ab. Die alkalische Lösung hinterliefs beim Eindunsten im Wasserbade einen dunklen krystallinischen Rückstand, der die Reaktionen des Morphins lieferte und an Benzol kaum etwas abgab, also kein Kodeïn, das in Benzol reichlich löslich ist, enthalten konnte. Das Wasserunlösliche von P löste sich leicht in verdünnter Salzsäure auf. Die hinreichend verdünnte Lösung blieb beim Übersättigen mit Ammoniak klar und schied langsam bei gewöhnlicher Temperatur, bald beim Erhitzen krystallinisches Morphin ab. Das Filtrat von diesem enthielt Karbonat.

Ebensowenig zersetzte sich der Morphinkarbonester beim Erhitzen seiner benzolischen Lösung in geschlossener Röhre unter Bildung nachweisbarer Mengen von Kodeïn. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 130 bis 140° zeigte sich beim Öffnen der Röhre starker Druck (Kohlensäure). Die dunkelbraune Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen dunkler, harziger Abscheidungen und hinterliefs nach Entfernung dieser beim Eindunsten einen Rest harziger Produkte, die an Wasser kaum etwas abgaben, also kein Kodeïn enthalten konnten, da dieses wasserlöslich ist.

Den Ergebnissen dieser Versuche gegenüber darf es wohl als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, dafs es je gelingen wird, den Morphinkarbonsäureester in Kohlendioxyd und Kodeïn zu spalten.

Zur Krystallwasserfrage.

Von Theod. Salzer.

Herr Dr. R. Gaze hat in den beiden letzten Heften dieses Archivs einen sehr dankenswerten Beitrag zu den Angaben über den Krystallwassergehalt der propionsauren Salze geliefert; hierdurch, wie auch durch eine Veröffentlichung von Renard (Compt. rend. 104), ist gezeigt worden, dafs die propionsauren Salze vielfach in einer wasserärmeren und einer wasserreicheren Form krystallisieren als die entsprechenden essigsauren Salze, und dafs daher nur einige der beiderseitigen Salze eine gleiche Molekülzahl Krystallwasser binden. Die von mir früher in Liebig's Annalen Bd. 223 ausgesprochene Vermutung, „die ameisensauren Salze enthalten sämtlich weniger Krystallwasser als die betreffenden essigsauren Salze, diese aber wahrscheinlich ebensoviel als die betreffenden propionsauren Salze (nachweisbar für Ca-, Ba-, Cu- und Ag-Salze)“ u. s. w. mufs also in ihrem zweiten Teile als nicht allgemein zutreffend bezeichnet werden.

Infolge eines Versehens hat jedoch Herr Dr. Gaze nur die von mir in Klammer aufgeführten Salze als zum Vergleich zwischen ameisensauren und essigsauren Salzen mafsgebend herangezogen, weshalb ich mir gestatte, die bis jetzt vorliegenden Angaben zur Begründung des ersten Teiles obiger Angaben hier zusammenzustellen.

	Ameisensares Salz	Essigsaures Salz.
NH_4	wasserfrei	wasserfrei
Li	$+ H_2O$	$+ 2H_2O$ * (Schabus)
Na	wasserfrei	$+ H_2O$ (Rammelsberg)
	$+ H_2O$	$+ 3H_2O$*
K	wasserfrei	wasserfrei
mg $\left(=\frac{Mg}{2}\right)$	$+ H_2O$ *	$+ 2H_2O$ *

	Ameisensaures Salz	Essigsaures Salz.
ca $\left(=\frac{Ca}{2}\right)$	wasserfrei	$+\frac{1}{2}H_2O$ *
sr $\left(=\frac{Sr}{2}\right)$	$+H_2O$	$+\frac{1}{4}H_2O$ * bei 15° C. $+2H_2O$ bei niederer Temp.
ba $\left(=\frac{Ba}{2}\right)$	$+H_2O$	$+\frac{1}{2}H_2O$ * $+1\frac{1}{2}H_2O$ * bei 0°
zn $\left(=\frac{Zn}{2}\right)$	$+H_2O$	$+H_2O$ (nach neueren Angaben, E. Schmidt) $+1\frac{1}{2}H_2O$ nach Rammelsberg (Beilstein)
cd $\left(=\frac{Cd}{2}\right)$	$+H_2O$	$+1\frac{1}{2}H_2O$ *
hg $\left(=\frac{Hg}{2}\right)$	wasserfrei	wasserfrei
Tl	wasserfrei	wasserfrei (Crookes) $+\frac{3}{4}H_2O$ (Willm)
pb $\left(=\frac{Pb}{2}\right)$	wasserfrei	$+1\frac{1}{2}H_2O$ *
mn $\left(=\frac{Mn}{2}\right)$	$+H_2O$ *	$+2H_2O$ *
fe $\left(=\frac{Fe}{2}\right)$	$+H_2O$ *	$+2H_2O$ *
co $\left(=\frac{Co}{2}\right)$	$+H_2O$	$+2H_2O$
ni $\left(=\frac{Ni}{2}\right)$	$+H_2O$	$+2H_2O$
cu $\left(=\frac{Cu}{2}\right)$	$+2H_2O$	$+\frac{1}{2}H_2O$ $+2\frac{1}{2}H_2O$ bei niederer Temp.
Ag	wasserfrei	wasserfrei

Hiernach krystallisiert etwa der dritte Teil der ameisensauren Salze wasserfrei; alle übrigen enthalten auf ein Molekül Säure ein Molekül Krystallwasser, so dafs dieselben als Salze einer Orthoameisensäure, $HC(OH)_3$, betrachtet werden können, nur das Kupfersalz bindet, abweichend hiervon, die doppelte Wassermenge, wie auch Herr Dr. Gaze nach gütiger Privatmitteilung bestätigt gefunden hat.

Abgesehen von diesem Kupfersalze, sowie von den hier wie dort wasserfreien Salzen und wahrscheinlich auch von dem Zinksalze sind alle übrigen essigsauren Salze in einer wasserreicheren Form als die entsprechenden ameisensauren Salze bekannt (die Bildungstemperatur ist dabei nicht berücksichtigt worden, weil dieselbe bei den ameisen-

sauren Salzen nicht angegeben ist). Drei essigsaure Salze sind allerdings auch noch in einer wasserärmeren Form bekannt (Sr, Ba, Cu).

Da nach den vorliegenden spärlichen Angaben ein ähnliches Verhältnis bei den Salzen der ungesättigten Fettsäuren zu beobachten ist, suche ich zur Zeit die Erklärung dieser Thatsache in einer Anhäufung von Wasserstoffatomen in unmittelbarer Nähe der Karboxylgruppe.

Worms, Ende November.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

39. Über Berberisalkaloide.[1]

(Sechste Mitteilung.)

Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide von *Berberis aquifolium* und *Berberis vulgaris*.

Von Dr. C. Rüdel aus Kiel.

Vorliegende Arbeit, welche ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt unternahm, hat in erster Linie den Zweck, die Zusammensetzung der Alkaloide aus der Wurzel von *Berberis aquifolium Nutt.* festzustellen. In zweiter Linie sollte nachgewiesen werden, ob dieselben mit den in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Alkaloiden identisch sind oder nicht. Zu letzterem Zwecke war es nötig, die Alkaloide auch aus dieser Wurzel darzustellen und näher zu untersuchen. Es schien dies umsomehr erforderlich zu sein, als die Arbeiten, welche bis jetzt hierüber vorliegen, in ihren Resultaten untereinander nicht übereinstimmen, ja sogar die am meisten Aufschluss gewährende noch zwischen zwei verschiedenen Formeln schwankt.

Über die Bestandteile der Wurzel von *Berberis vulgaris* liegen Arbeiten vor von Wacker und von Hesse, sowie von Stubbe,[2] der jedoch nur das Platinsalz des Oxyakanthins, und zwar aus dem käuf-

[1] Vergl. dieses Archiv 1887, 141; 1888, 329; 1890, 49, 217 und 596.
[2] Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

lichen Präparate, dargestellt hat. Wacker[1] isolierte aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* aufser dem Berberin nur ein Alkaloid, welches er durch Fällen aus den Mutterlaugen der Berberindarstellung gewann und als Oxyakanthin bezeichnete. Erst Hesse[2] wies nach, dafs sich aus dem durch Natriumkarbonat hervorgerufenen Niederschlage zwei Alkaloide isolieren lassen, und zwar das eine durch Sättigen des in Schwefelsäure gelösten Niederschlages mittels Natriumsulfat, das andere aus der Mutterlauge dieses Alkaloides durch Zusatz von Natriumnitrat. Die aus dem ersten Niederschlage gewonnene Base nennt Hesse Oxyakanthin, während er die andere mit dem Namen Berbamin bezeichnet.

Für das Oxyakanthin stellte Wacker die Formel $C_{32}H_{23}NO_{11} + HO(C = 6)$, Hesse dagegen auf Grund seiner ersten Untersuchungen die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ auf; nach den später ausgeführten Analysen entschlofs sich jedoch dieser Forscher, die für das Berbamin gefundene Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ auch für die erstere Base zu acceptieren.

Über die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium* finden sich ebenfalls nur wenige Angaben in der Litteratur vor, nämlich eine kurze Bemerkung von Parsons[3] und eine Arbeit von Jungk[4]. Beide Forscher konstatieren, aufser Berberin, nur das Vorhandensein eines Alkaloides, welches sie gleichfalls als Oxyakanthin bezeichneten. Aufser diesen Notizen liegt eine eingehendere Arbeit von Stubbe[5] vor, welcher nachwies, dafs sich auch aus dieser Wurzel mittelst der von Hesse angegebenen Methode, aufser Berberin, zwei weitere Alkaloide isolieren lassen. Für die nachstehenden Versuche kann somit nur die letztgenannte Arbeit in Betracht kommen, da die früheren Beobachter, wie aus der bezüglichen Bereitungsweise hervorgeht, nur ein Gemenge von beiden Alkaloiden untersuchten.

Auch die Arbeit von Stubbe kann jedoch keinen Anspruch auf eine definitive Entscheidung der Frage der Zusammensetzung dieser Alkaloide, sowie der Identität derselben mit den in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Basen machen, da der Verfasser derselben nicht über genügendes Material gebot, um aufser den Platin- und Goldsalzen weitere Verbindungen analysieren zu können.

---

[1] Chem. Centralbl. 1861, p. 322.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1886, p. 3190.
[3] Jahresber. d. Chem. 1882, p. 1172.
[4] New. Preparat. 1879, p. 161.
[5] Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

Da es somit auf Grund des vorliegenden Materials vorläufig nicht möglich war, die Alkaloide der *Berberis vulgaris* und der *Berberis aquifolium* bestimmt zu charakterisieren, bezüglich ihre Identität oder Verschiedenheit festzustellen, suchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Schmidt diese Lücken auszufüllen, namentlich da ich in den Besitz einer gröfseren Menge der Wurzel von *Berberis aquifolium* gelangen konnte, einer Droge, welche in Deutschland immerhin nur schwierig zu beschaffen ist.

Ich hoffe durch diese Arbeit die den einzelnen Alkaloiden zu kommenden Formeln definitiv festgestellt, sowie den Nachweis geliefert zu haben, dafs das Oxyakanthin und das Berbamin nicht, wie Hesse und Stubbe annehmen, als Isomere, sondern als Homologe zu betrachten sind. Ferner dürfte auch aus den nachstehenden Untersuchungen hervorgehen, dafs die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium* identisch sind mit den entsprechenden der Wurzel von *Berberis vulgaris*.

I. Die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium*.

Zunächst suchte ich die Alkaloide der Wurzel von *Berberis aquifolium* darzustellen, indem ich im wesentlichen nach den Angaben von Hesse[1] verfuhr. Zu diesem Zweck wurde die zerkleinerte Wurzel in einem Soxhlet'schen Apparate mit Spiritus, der mit Essigsäure angesäuert war, mehrere Stunden lang heifs ausgezogen und dann so viel Spiritus von dem Auszuge abdestilliert, dafs ein dickflüssiges Extrakt verblieb, welches noch heifs von den harzartigen Massen, die sich abgeschieden, durch Kolieren getrennt wurde. Da jedoch die Wurzel auf diese Weise noch nicht völlig erschöpft war, wurde sie noch mehrere Male mit Essigsäure haltigem Wasser ausgekocht, die gesammelten Auszüge wurden ebenfalls zur Sirupdicke eingedampft, heifs koliert und hierauf mit der ersten Kolatur vereinigt.

Aus diesem eingedickten Extrakte schied sich im Verlauf einiger Tage ein brauner Bodensatz, bestehend aus Berberinacetat und Harzen, ab, welcher abfiltriert und behufs weiterer Reinigung aufbewahrt wurde. Das Filtrat hiervon wurde zur weiteren Abscheidung von harzartigen Substanzen mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser verdünnt, alsdann nach dem Erkalten koliert, auf die Hälfte eingedampft und mit Natriumkarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Nachdem

[1] Hesse, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, S. 3190.

letzterer sich abgesetzt, wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert, der braun gefärbte Niederschlag auf ein Colatorium gebracht und, nachdem er etwas ausgewaschen, durch Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit. Die Filtrate wurden vereinigt, eingedampft und zum Erkalten bei Seite gestellt, um möglichst viel von dem überschüssigen Natriumkarbonat auskrystallisieren zu lassen. Nachdem die Lösung von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eine Probe derselben mit einem erkalteten Gemisch von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser versetzt. Da sich jedoch aus dieser Flüssigkeit, selbst nach längerem Stehen, nur ein unbedeutender Niederschlag von Berberinsulfat absetzte, suchte ich das in derselben jedenfalls noch vorhandene Berberin nach dem von Gaze[1] angegebenen Verfahren als Acetonberberin abzuscheiden. Zu diesem Zwecke versetzte ich den Rest der Flüssigkeit mit ca. dem zehnten Teile ihres Volumens Aceton und fügte dem fast zum Sieden erhitzten Gemisch starke Natronlauge im geringen Überschufs hinzu, wodurch eine starke Trübung hervorgerufen wurde. Nach einiger Zeit schieden sich kleine Kryställchen, gemischt mit harzigen Bestandteilen, ab, welche nach dem Erkalten mit Hilfe der Saugpumpe abgesogen und zur weiteren Reinigung ebenfalls zurückgelegt wurden.

Den nach obigen Angaben erhaltenen Natriumkarbonatniederschlag löste ich behufs weiterer Reinigung in schwefelsäurehaltigem Wasser auf und fällte die von dem ungelöst bleibenden Harze abfiltrierte Lösung noch einmal mit Natriumkarbonat, um schliefslich den abgepreßten Niederschlag wiederum in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen. In dieser, möglichst von Harzen befreiten Flüssigkeit löste ich bei einer Temperatur von ca. 50° so viel Natriumsulfat, dafs sich beim Erkalten ein Teil des Salzes, gemischt mit einer braunen, harzartigen Masse, welche das Oxyakanthin enthielt, ausschied. Nachdem ich hiervon die Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt, brachte ich die ausgeschiedene Masse auf das Saugfilter, um sie möglichst von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien und wusch dieselbe zum Schlufs mit kaltem Wasser nach. Das Auswaschen mufste ich jedoch nach kurzer Zeit aufgeben, da sich sehr bald ein Teil des Niederschlages zu lösen begann. Letzterer wurde daher in viel Wasser gelöst und die erzielte Lösung nach dem Filtrieren nochmals mit Natriumkarbonat ausgefällt. Den abfiltrierten

[1] Diese Zeitschr. 1890.

und getrockneten Niederschlag extrahierte ich schliefslich, nachdem er fein gepulvert war, in einem Soxhlet'schen Apparat mit Äther, bis nichts mehr in Lösung ging. Dieser Auszug liefs nach dem Verdunsten des Äthers eine braune, harzartige Masse zurück, die in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst wurde. Eine weitere, wenn auch nur geringe Ausbeute, erhielt ich dadurch, dafs ich den Rückstand des Ätherauszuges noch einmal in verdünnter Schwefelsäure löste, die Lösung in einem Scheidetrichter mit Natriumkarbonat wieder ausfällte und das Gemisch mit Äther ausschüttelte. Bei diesem Verfahren war es jedoch sehr schwierig, den Äther von der alkalischen Flüssigkeit zu trennen, da letztere gallertartig wurde und denselben daher beinahe völlig einhüllte.

Die vereinigten schwefelsauren Lösungen des Ätherauszuges wurden zum Verdunsten hingestellt. Nach einiger Zeit hatten sich weifse, warzenförmige Krystalle ausgeschieden, welche ich sammelte, während das Filtrat behufs weiterer Krystallisation eingedampft und noch einmal mit der gleichen Menge Alkohol versetzt wurde. Es gelang auf diese Weise jedoch nur einen Teil des vorhandenen Alkaloidsalzes krystallisiert zu erhalten, da bei weiterer Konzentration sich nur firnisartige Massen bildeten, die keine Krystallisation mehr zuliefsen. Die gleiche Beobachtung haben auch Wacker und Hesse, ebenso Stubbe gemacht. Ich mufste daher auf andere Weise versuchen das Alkaloid zu isolieren. Dies gelang mir in der Weise, dafs ich zu diesen Mutterlaugen Platinchloridchlorwasserstofflösung im Überschufs zusetzte, den entstandenen gelben Niederschlag mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge möglichst befreite und mit Wasser nachwusch, bis das Filtrat beinahe farblos erschien. Hierauf wurde der Niederschlag mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und in die erwärmte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Farbe des Niederschlages braunschwarz und die Lösung nach dem Absetzen annähernd farblos geworden war. Die so erzielte Hydrochloridlösung wurde abfiltriert, durch Eindampfen vom Schwefelwasserstoff befreit und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Jetzt schieden sich auch hier weifse, warzenförmige Krystalle in grofsen Drusen ab, die leicht gesammelt und umkrystallisiert werden konnten.

Dieses, durch Ausfällen mit Natriumsulfat gewonnene Alkaloid, welches sich als identisch mit dem von Hesse auf gleiche Weise dargestellten Oxyakanthin erwies, mag daher direkt mit diesem Namen bezeichnet werden.

Die von dem Natriumsulfatniederschlag getrennte Flüssigkeit wurde sodann neutralisiert und behufs Gewinnung eines weiteren Alkaloids mit so viel Natriumnitrat bei einer Temperatur von ca. 50° gesättigt, dafs sich ein Teil desselben beim Erkalten wieder abschied. Die vorherige Neutralisation war erforderlich, da in der sauren Lösung eine nicht unbeträchtliche Menge dieses Alkaloids noch in Lösung blieb. Es schied sich hierdurch ein grünlich-gelber Niederschlag ab, den ich auf ein Saugfilter brachte und ebenfalls mit etwas Wasser nachwusch. Auch dieser Niederschlag begann sich bei weiterem Auswaschen sehr bald wieder zu lösen. Ich löste denselben daher in Wasser und fällte aus dieser Lösung die Base mit Natriumkarbonat wieder aus. Nach dem Abfiltrieren wurde die getrocknete und zerriebene Masse hierauf im Soxhlet'schen Apparate in derselben Weise wie das Rohoxyakanthin mit Äther extrahiert und auch der Rückstand schliefslich noch im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Von dem Auszuge wurde alsdann der Äther abdestilliert, der Rückstand, welcher ebenfalls eine braune, harzige Masse bildete, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt. Aus dieser Lösung schieden sich nach einiger Zeit kleine, nadelförmige Krystalle ab, welche umkrystallisiert und auf einem Thonteller zwischen Fliefspapier getrocknet wurden.

Da in dem Filtrat des Natriumnitratniederschlages durch Natriumkarbonat noch eine starke Fällung verursacht wurde, versuchte ich durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol und Chloroform noch weitere Alkaloide zu gewinnen. Es gelang mir jedoch auf diese Weise, nur noch sehr geringe Mengen eines Alkaloids zu isolieren, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Da die Menge desselben nicht genügend war, um weitere Untersuchungen damit anstellen zu können, so mufs ich es dahingestellt sein lassen, ob die Wurzel von *Berberis aquifolium* aufser den im nachstehenden beschriebenen Basen noch weitere Alkaloide enthält oder nicht.

a) Oxyakanthin aus *Berberis aquifolium*.

Wie schon erwähnt, liegen über die Alkaloide der *Berberis aquifolium* bis jetzt nur Arbeiten von Parsons, C. Jungk und Stubbe vor. Von Parsons findet sich in der Litteratur nur die kurze Angabe, dafs aufser Berberin auch Oxyakanthin in der Wurzel von *Berberis aquifolium* vorkomme. Jungk hat aus dem alkoholischen

Extrakt durch Fällen mit Ammoniak einen Niederschlag erhalten, aus dem er durch Ausziehen mit Äther ein leichtes, amorphes Pulver erhielt, welches noch gelb gefärbt war. Obschon es ihm weder gelang, diese Base zu krystallisieren, noch sie farblos zu erhalten, stellt er trotzdem für dieselbe die Formel $C_{14}H_{19}NO_4$ auf.

Stubbe wies nach, dafs, ebenso wie in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, auch in der von *Berberis aquifolium* zwei Alkaloide vorkommen, von denen das eine nur durch Natriumnitrat, das andere auch durch Natriumsulfat gefällt wird. Für das letztere, welches er ebenfalls Oxyakanthin nannte, stellte er auf Grund der Analysen des Gold- und Platinsalzes die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ auf.

Die freie Base stellte ich in der Weise dar, dafs ich die Lösung des reinen schwefelsauren Salzes im Scheidetrichter mit Ammoniak versetzte und den entstehenden Niederschlag mit Äther ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine weifse, glasige Masse zurück deren Schmelzpunkt zwischen 138 und 146° lag.

Ich machte hierbei, ebenso wie Hesse bei der Untersuchung des aus der *Berberis vulgaris* gewonnenen Oxyakanthins, die Beobachtung, dafs das Alkaloid im krystallisierten Zustande bedeutend schwieriger in Alkohol und in Äther löslich ist als im amorphen. Aus Äther erhielt ich das Alkaloid nur in schlecht ausgebildeten Nädelchen krystallisiert, welche in einer amorphen Masse eingebettet waren. Der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 188 und 198°, während Hesse für das von ihm dargestellte Alkaloid 208 bis 214° im krystallinischen, 138 bis 150° im amorphen Zustande angiebt. Die Differenz zwischen dem von Hesse gefundenen Schmelzpunkte und dem meinigen dürfte sich daraus erklären, dafs der Schmelzpunkt der von mir untersuchten Substanz durch beigemengte amorphe Base, welche bedeutend niedriger schmilzt, herabgedrückt wurde.

Zur Ausführung der Elementaranalyse krystallisierte ich die Base aus heifsem Ligroin, in welchem dieselbe nur schwer löslich ist, um. Es schieden sich beim Erkalten kleine, weifse, warzenförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 100° zwischen 175 und 185° lag.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,2048 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5498 g CO_2 und 0,1179 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{19}NO_3$	$C_{19}H_{21}NO_3$
C	73,19 Proz.	72,72	73,31
H	6,39 „	6,39	6,75

Zum Vergleiche führe ich die von Hesse für das Oxyakanthin aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* gefundenen Werte an:

C	73,26	73,13	72,62	72,88	72,75	72,86
H	6,87	6,80	6,63	6,96	6,71	6,66
N	4,52.					

Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, differiert der Gehalt an Kohlenstoff für die beiden aufgestellten Formeln nur um 0,6 Proz. Es dürfte demnach unsicher sein, nur aus den Analysen der freien, nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Base die Zusammensetzung derselben zu bestimmen. Ich verwandte daher die übrige Menge des gewonnenen Alkaloids zur Darstellung seiner Salze, besonders des Platin- und Goldsalzes, welche gröfsere Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung aufweisen.

Das Verhalten der Base gegen allgemeine Alkaloidreagentien war folgendes:

Konzentrierte Schwefelsäure: Farblos, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure grünlich-gelb, dann rötlich werdend.

Konzentrierte Salpetersäure: Braunrote Färbung, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unverändert.

Froehde's Reagens: Zuerst violette Färbung, dann schmutzig grün, schliefslich hellgelb werdend.

Vanadinschwefelsäure: Blafsviolette Färbung, allmählich braun werdend.

Zinnchlorür: Sofort eintretende weifse Fällung.

Quecksilberchlorid: Ebenfalls sofort eintretende weifse Fällung.

Jungk hat in seinen Mitteilungen angegeben, dafs letztere beiden Reagentien die Base nicht verändern. Ebenso erwähnt er, dafs auf Zusatz einer Lösung von jodsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäure kein Jod durch die Base abgespalten würde. Bei den von mir angestellten Versuchen konnte ich jedoch sowohl durch den Geruch konstatieren, dafs Jod in Freiheit gesetzt wurde, als auch durch Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff, durch die auftretende Violettfärbung des letzteren, das Jod nachweisen.

Aus dieser sonst nur für das Morphin und wenige andere Alkaloide charakteristischen Reaktion läfst sich, wie auch Hesse bereits

hervorhebt, vermuten, dafs sowohl das Oxyakanthin, als auch das Berbamin, welches die gleichen Reaktionen giebt, in Beziehung zum Morphin stehen. Diese Vermutung erscheint umsomehr berechtigt, da diese Alkaloide noch verschiedene andere Reaktionen liefern, die sonst nur für Morphin charakteristisch sind. Löst man z. B. ein Körnchen eines Oxyakanthinsalzes in konzentrierter Schwefelsäure und streut eine kleine Menge Basisch-Wismutnitrat ein, so tritt sofort eine dunkelbraunrote Färbung des Wismutsalzes ein.

Auf Zusatz eines Körnchens Oxyakanthinsalz zu einer sehr verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid tritt sofort eine intensive Blaufärbung ein von gebildetem Berlinerblau, offenbar durch eine Reduktion des Ferricyankaliums zu Ferrocyankalium gebildet.

Dagegen zeigt das Oxyakanthin, im Vergleiche zu dem Thebaïn, mit welchem es isomer ist, sowohl gegen Reagentien, als auch in seinen gesamten übrigen Eigenschaften ein wesentlich verschiedenes Verhalten.

Oxyakanthinsulfat, $(C_{19}H_{21}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$.

Zur weiteren Charakterisierung der Base untersuchte ich zunächst das schwefelsaure Salz derselben, welches ich durch Auflösen des verdunsteten Ätherauszuges des Rohalkaloides in verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte. Dieses Salz wurde, da es noch etwas gefärbt erschien, so lange aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser umkrystallisiert, bis es rein weifse, warzenförmige Krystalle bildete, die unter der Lupe betrachtet, aus feinen Nadeln zusammengesetzt erschienen.

Anfangs hatte ich versucht, das umkrystallisierte Sulfat durch Auswaschen mit starkem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, zu reinigen, jedoch ergaben die von diesem Salz ausgeführten Analysen untereinander derartig abweichende Resultate, dafs es den Anschein gewinnt, als ob durch diese Art des Auswaschens ein basisches Salz in Lösung gebracht wird, während ein saures zurückbleibt.

Die von dem durch Umkrystallisieren gereinigten Oxyakanthinsulfat ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2115 g Substanz verloren im Trockenschrank bei einer Temperatur von 100 bis 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0196 g ihres Gewichtes = 9,26 Proz.
II. 0,2171 g Substanz verloren unter gleichen Bedingungen 0,0199 g = 9,18 Proz.
III. 0,2204 g Substanz verloren 0,0198 g = 8,98 Proz.

Diese Werte würden einem Krystallwassergehalt von vier Molekülen, welcher 9,09 Proz. verlangt, entsprechen.

Bei einer Temperatur bis zu 100° getrocknet, scheint das Salz nur 2,5 Moleküle Wasser abzugeben, wenigstens beobachtete ich bei Substanzen, die auf höchstens 100° erhitzt waren, nur einen Gewichtsverlust von ca. 5,8 Proz., während der Rest des Krystallwassers erst bei einer Steigerung der Temperatur auf 110° sich verflüchtigte.

Stubbe fand in dem von ihm dargestellten Oxyakanthinsulfat nur zwei Moleküle Krystallwasser. Das Oxyakanthinsulfat scheint daher sowohl mit zwei, als auch mit vier Molekülen Wasser zu krystallisieren. Auch Hesse giebt an, er habe Salze von verschiedenem Krystallwassergehalt erhalten.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Werte:

I. 0,1919 g der bei 100 bis 110° getrockneten Substanz gaben 0,0613 g $BaSO_4$.

II. 0,2046 g der bei 100 bis 110° getrockneten Substanz gaben 0,0655 g $BaSO_4$.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Daten:

0,2006 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,4638 g CO_2 und 0,1150 g H_2O.

Berechnet für $(C_{19}H_{21}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$:		Berechnet für $(C_{18}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$:	
H_2O	9,09 Proz.		9,42 Proz.
C	63,33 „		62,42 „
H	6,11 „		5,91 „
SO_3	11,11 „		11,56 „

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	von Stubbe
H_2O	9,26	—	8,98	9,16	4,91
C	—	—	63,06	—	—
H	—	—	6,38	—	—
SO_3	10,97	10,99	—	—	11,06

Salzsaures Oxyakanthin, $C_{19}H_{21}NO_3$, $HCl + 2H_2O$. Dieses Salz wurde sowohl von Wacker, als auch von Hesse aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* dargestellt. Aus dem Oxyakanthin der *Berberis aquifolium* wurde dasselbe dagegen bisher nicht gewonnen. Zur Darstellung des Oxyakanthinhydrochlorids benutzte ich das Platindoppelsalz, welches aus den sirupartigen Mutterlaugen des Sulfats durch Fällung mit Platinchlorid erhalten wurde. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt, hierauf die so erzielte Lösung des Hydrochlorids eingedampft und zur Krystallisation bei Seite

gestellt. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Salz in kleinen Warzen, die zu grofsen Drusen vereinigt waren, aus; letztere wurden dann zur völligen Reinigung noch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,3857 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0347 g an Gewicht.

0,3510 g der wasserfreien Substanz lieferten 0,1417 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3,HCl + 2H_2O$:	
H_2O	8,99 Proz.	H_2O	9,38 Proz.
Cl	9,99 Proz.	Cl	10,21 Proz.

Diese Daten stimmen, soweit sie den Wassergehalt betreffen, mit den von Wacker und von Hesse für Oxyakanthinhydrochlorid anderer Provenienz gefundenen überein.

Oxyakanthinplatinchlorid, $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$.

Behufs Darstellung des Platindoppelsalzes setzte ich zu der mit Salzsäure angesäuerten Oxyakanthinsalzlösung so lange Platinchloridchlorwasserstofflösung, bis der entstandene gelbe Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Da derselbe amorph war, liefs ich ihn mehrere Tage mit der Flüssigkeit stehen, in der Hoffnung, dafs derselbe krystallinisch werden würde. Da dieses jedoch nicht der Fall war, wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mittels einer Saugpumpe von der Mutterlauge sorgfältig befreit und mit nur wenig Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene, schliefslich auf einem Thonteller getrocknete Salz suchte ich aus verdünntem Alkohol, worin es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, umzukrystallisieren, erhielt jedoch nach dem Erkalten, bezüglich nach dem Verdunsten der Lösung nur amorphe Massen.

Infolgedessen habe ich nur das durch Fällung bereitete amorphe Salz zu den nachstehenden Analysen verwandt.

Die Gewichtsabnahme des bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes betrug:

I. von 0,2138 g der Substanz 0,0159 g = 7,43 Proz.
II. von 0,2068 g der Substanz 0,0158 g = 7,64 Proz.
III. von 0,2171 g der Substanz 0,0171 g = 7,87 Proz.

Diese Werte würden einem Krystallwassergehalt von 5 Molekülen entsprechen, welcher 8,02 Proz. Wasser verlangt.

Die direkte Platinbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,1910 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz hinterliefsen bei dem direkten Glühen 0,0354 g Platin.

Zwei mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale ausgeführte Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1979 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3191 g CO_2 und 0,0872 g H_2O.

II. 0,2000 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3229 g CO_2 und 0,0808 g H_2O. Zurück blieben 0,0373 g Platin.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	von Hesse	von Stubbe
H_2O	7,43	7,64	7,87	7,75	6,69 Proz.
C	43,97	—	44,03	—	42,64 „
H	4,89	—	4,49	—	4,83 „
Pt	—	18,53	18,65	19,05	19,22 „

	Berechnet für die Formel $(C_{19}H_{21}NO_3 . HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$:	$(C_{18}H_{19}NO_3 . HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$:
H_2O	8,02	8,20 Proz.
C	44,21	43,07 „
H	4,27	3,98 „
Pt	18,85	19,38 „

Eine Schmelzpunktbestimmung des Salzes war nicht ausführbar, da dasselbe, ebenso wie das Sulfat, bei höherer Temperatur nur zusammensinterte und dann, ohne zu schmelzen, verkohlte.

Oxyakanthingoldchlorid, $C_{19}H_{21}NO_3,HCl . AuCl_3 + 4H_2O$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löste ich das schwefelsaure Alkaloid in salzsäurehaltigem Wasser und versetzte diese Lösung, ohne zu erwärmen, mit Goldchloridchlorwasserstofflösung bis zur vollständigen Ausfällung. Es entstand sofort ein flockiger, goldgelber Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit absetzte. Da derselbe amorph war und auch bei längerem Stehen mit der Flüssigkeit nicht krystallinische Form annahm, so suchte ich ihn nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol, worin er in der Wärme löslich war, umzukrystallisieren. Ich mufste jedoch hiervon abstehen, da einerseits sich das Salz wieder in amorpher Form abschied, andererseits dasselbe sich in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzte.

Ich verwandte daher das direkt gefällte Salz, nachdem ich es sorgfältig abgesogen, dann mit wenig Wasser ausgewaschen und schliefslich auf einem Thonteller getrocknet hatte, zur weiteren Untersuchung.

Bei einer Temperatur bis zu 100° getrocknet, verlor das Salz, indem es eine hellere Farbe annahm, nur sehr langsam sein Krystallwasser. Die Substanz mufste jedesmal ca. 5 Tage lang getrocknet werden, um ein konstantes Gewicht zu erreichen. Bei einer die Temperatur von 100° nur wenig überschreitenden Wärme begann das Salz bereits Salzsäure abzugeben und sich unter Braunfärbung zu zersetzen.

Bei einer Temperatur von 100° getrocknet, verloren

I. 0,2100 g der Substanz 0,0205 g = 9,76 Proz.

II. 0,2035 g der Substanz 0,0196 g = 9,63 Proz.

Diese Werte würden, unter Annahme der Formel $C_{19}H_{21}NO_3,HCl\,.\,AuCl_3$ einem Krystallwassergehalt von 4 Molekülen entsprechen, welcher 9,27 Proz. verlangt. Jedoch erhielt ich bei einem zu anderer Zeit dargestellten Goldsalze auch Werte, welche einem Gehalt von $3^1/_2$ Molekülen Wasser entsprechen würden. Stubbe fand in diesem Goldsalze sogar nur 3 Moleküle Wasser, Es scheint demnach, als ob auch das Goldsalz des Oxyakanthins imstande ist, verschiedene Wassermengen zu binden.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben folgendes Resultat:

I. 0,1895 g der Substanz hinterliefsen beim Glühen bis zum konstanten Gewicht 0,0567 g Gold.

II. 0,1839 g der Substanz gaben, ebenso behandelt, 0,0554 g Gold.

III. 0,1921 g des Doppelsalzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2479 g CO_2 und 0,0617 g H_2O. Das Gewicht des im Schiffchen zurückgebliebenen Goldes betrug 0,0578 g.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	von Stubbe
H_2O	9,76	9,63	8,95	7,86
C	—	—	35,25	34,02
H	—	—	3,57	3,74
Au	29,92	30,12	30,09	30,77

	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3HCl\,.\,AuCl_3 + 4H_2O$:	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3,HCl\,.\,AuCl_3 + 4H_2O$:
H_2O	10,59	9,97
C	33,92	35,03
H	3,19	3,38
Au	30,89	30,23

b) Berbamin aus *Berberis aquifolium.*

Ich habe bereits in der Einleitung erwähnt, dafs zuerst Hesse aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* aufser dem Oxyakanthin noch ein anderes Alkaloid durch Fällen mit Natriumnitrat erhielt. Dieser Forscher nannte diese Base Berbamin und stellte auf Grund der ausgeführten Analysen für die freie Base die Formel $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$ auf.

Stubbe wies nach, dafs auch in der Wurzel von *Berberis aquifolium* ein durch Natriumnitrat fällbares Alkaloid vorhanden ist. Ihm gelang es jedoch nicht, die freie Base krystallinisch zu erhalten, so dafs er sich damit begnügen mufste, das Platin- und das Goldsalz darzustellen und zu analysieren. Die Analysen ergaben eine entsprechende Zusammensetzung, wie sie Hesse gefunden hatte, so dafs Stubbe dieses Alkaloid für identisch mit dem in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Berbamin erklärte.

Auch die von mir für diese Base gefundenen Werte entsprechen jener Formel.

Dieses Alkaloid zeigte, neben dem Oxyakanthin untersucht, folgende, mit jenem übereinstimmende Reaktionen.

Konzentrierte Schwefelsäure: Farblos, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure grünlich-gelb, dann rötlich werdend.

Konzentrierte Salpetersäure: Braunrote Färbung, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unverändert.

Frochde's Reagens: Zuerst violette Färbung, dann schmutzig grün, schliefslich hellgelb werdend.

Vanadinschwefelsäure: Blafsviolette Färbung, dann allmählich braun werdend.

Zinnchlorür: Sofort eintretende weifse Fällung.

Quecksilberchlorid: Sofort eintretende weifse Fällung.

Ferner gab auch dieses Alkaloid die charakteristische Berlinerblaureaktion mit Eisenchlorid und Ferricyankalium, ebenso eine Braunfärbung, wenn es mit Wismutnitrat und konzentrierter Schwefelsäure in Berührung kam. Auch veranlafste ein Körnchen des Alkaloids eine Ausscheidung von Jod aus einer Lösung von jodsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäure.

Es läfst sich hiernach wohl annehmen, dafs Oxyakanthin und Berbamin in naher Beziehung zu einander stehen, vielleicht ist ersteres als ein Homologes, bezüglich als ein Methylderivat des Berbamins zu betrachten.

Die freie Base stellte ich aus dem reinen schwefelsauren Salze dar, indem ich die Lösung desselben mit Ammoniak im Überschufs versetzte, den Niederschlag mit Äther ausschüttelte und letzteren verdunsten liefs. Die nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende, rein weifse, amorphe Masse suchte ich aus wasserfreiem Äther krystallisiert zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Ich löste deshalb die fein geriebene

Substanz in heifsem Ligroin, aus welchem sich dieselbe beim Erkalten teils amorph, grofsenteils aber in kleinen Warzen, von derselben Form wie das Oxyakanthin, ausschied. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag zwischen 197 und 210°. Hesse fand für das aus der *Berberis vulgaris* dargestellte, aus Äther krystallisierte Berbamin den Schmelzpunkt bei 156°.

Zur Elementaranalyse verwandte ich 0,1696 g der bei 100° getrockneten Substanz, welche 0,4509 g CO_2 und 0,1023 g H_2O lieferte.

	Gefunden:			Berechnet für
	Rüdel	Hesse (B. vulg.)		$C_{18}H_{19}NO_3$:
C	72,51	72,04	72,60	72,72
H	6,70	6,38	6,63	6,39

Da, wie schon an anderer Stelle erwähnt, die Differenz zwischen den Werten der beiden in Betracht kommenden Formeln $C_{18}H_{19}NO_3$ und $C_{19}H_{21}NO_3$ zu gering ist, um nach den Analysen der freien Base die Zusammensetzung derselben mit Sicherheit bestimmen zu können, stellte ich auch von diesem Alkaloide noch verschiedene Salze dar, bei denen die in Betracht kommenden Werte der beiden Formeln gröfsere Verschiedenheiten zeigen.

Berbaminsulfat, $(C_{18}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 4\,H_2O$.

Das schwefelsaure Salz erhielt ich vollkommen weifs durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Es krystallisierte in kleinen Blättchen oder Nadeln. Eine Schmelzpunktsbestimmung war auch bei diesem Salze nicht ausführbar.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,3994 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz verloren 0,0340 g = 8,51 Proz. H_2O.

II. 0,2127 g der ebenso behandelten Substanz verloren 0,0186 g = 8,74 Proz. H_2O.

Diese Werte würden einem Krystallwassergehalt von $3^1/_2$, bezüglich 4 Molekülen entsprechen. Auch Stubbe's Zahlen stimmen in dieser Hinsicht mit den meinigen überein.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure dagegen hat derselbe ziemlich abweichende Resultate gegen die von mir gefundenen erzielt, indem er 11,03 Proz. und 11,07 Proz. SO_3 gefunden hat.

Ich erhielt aus

I. 0,3654 g der bei 100° bis 110° getrockneten Substanz 0,1242 g $BaSO_4$.

II. 0,1941 g der ebenso behandelten Substanz 0,06735 g $BaSO_4$.

	Gefunden: von mir		Gefunden: von Stubbe		Berechnet für $(C_{18}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$:
	I.	II.	I.	II.	
H_2O	8,74	8,51	8,6	8,0	9,42
SO_3	11,91	11,67	11,03	11,07	11,56

Berbaminplatinchlorid, $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$.

Das Platindoppelsalz stellte ich dar, indem ich die Lösung des schwefelsauren Salzes mit Salzsäure ansäuerte und dann so viel Platinchloridchlorwasserstofflösung hinzusetzte, bis die Fällung sich nicht mehr vermehrte. Den sorgfältig abgesaugten, amorphen Niederschlag trocknete ich nach dem Auswaschen mit Wasser auf einem Thonteller. Das trockene Salz bildete ein helles, gelbes Pulver von derselben Beschaffenheit wie das Oxyakanthinplatinsalz, welches auch ebensowenig wie dieses krystallinisch zu erhalten war.

Bei einer Temperatur von 100° längere Zeit bis zum konstanten Gewicht getrocknet verloren:

I. 0,2127 g des Salzes 0,0165 g = 7,76 Proz. H_2O,
II. 0,2187 g „ „ 0,0166 g = 7,59 „ H_2O,
III. 0,2209 g „ „ 0,0171 g = 7,74 „ H_2O.

Diese Zahlen würden einem Krystallwassergehalt von 5 Molekülen entsprechen, während Stubbe nur $4^1/_2$ Moleküle annimmt.

Die Elementaranalysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1962 g der Substanz lieferten mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt 0,3112 g CO_2, 0,0847 g H_2O und 0,0371 g Pt.
II. 0,2021 g der Substanz lieferten 0,3185 g CO_2, 0,0833 g H_2O und 0,0388 g Pt.
III. 0,2038 g der Substanz lieferten 0,3194 g CO_2, 0,0862 g H_2O und 0,0393 g Pt.

	Gefunden: I.	II.	III.	Stubbe	Hesse (B. vulg.)
H_2O	7,76	7,59	7,74	7,62	—
C	43,26	42,98	42,74	42,61	43,01
H	4,79	4,58	4,69	5,09	4,30
Pt	18,91	19,19	19,28	19,07	19,12

Berechnet für $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$:

H_2O	8,2
C	43,07
H	3,98
Pt	19,38

Hesse fand für das aus *Berberis vulgaris* dargestellte Platindoppelsalz des Berbamins einen zwischen 5 und 6 Molekülen liegenden Wassergehalt.

Berbamingoldchlorid, $C_{18}H_{19}NO_3$, HCl, $AuCl_3 + 5H_2O$.

Das Berbamingoldsalz wurde in derselben Weise wie das aus dem Oxyakanthin gewonnene, unter möglichster Vermeidung des Erwärmens, dargestellt. Auch dieses Salz, welches dieselbe goldgelbe Farbe besafs wie das entsprechende des Oxyakanthins, war amorph. Die Schmelzpunktsbestimmung gab auch in diesem Falle ein negatives Resultat, da die Substanz, ohne zu schmelzen, bei höherer Temperatur verkohlte.

Auch dieses Goldsalz zeigte grofse Neigung sich zu zersetzen. Schon eine 100° wenig übersteigende Temperatur genügte, um Salzsäure zu verflüchtigen und das Salz teilweise braun zu färben.

Die Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

I. 0,2052 g Substanz verloren 0,0250 g = 12,18 Proz.,
II. 0,2105 g „ „ 0,0248 g = 11,78 „
III. 0,2222 g „ „ 0,0265 g = 11,92 „

Diese Werte würden annähernd einem Krystallwassergehalt von 5 Molekülen entsprechen. Stubbe fand in dem von ihm dargestellten Goldsalze 7,86 Proz., bezüglich 7,51 Proz. Wasser entsprechend einem Gehalte von 3 Molekülen Krystallwasser.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1802 g Substanz lieferten, direkt geglüht, 0,0554 g Au,
II. 0,1857 g „ hinterliefsen 0,0571 g Au,
III. 0,1957 g „ lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,2455 g CO_2, 0,0634 g H_2O und 0,0599 g Au.

	Gefunden:			Stubbe
	I.	II.	III.	
H_2O	12,18	11,78	11,92	7,86
Au	30,74	30,74	30,61	30,77
C	—	—	34,21	34,02
H	—	—	3,59	3,74

Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3HCl.\ AuCl_3 + 5H_2O$:

H_2O	12,38
C	33,92
H	3,14
Au	30,89

c) Berberin aus *Berberis aquifolium.*

Während über das in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommende Berberin schon eine Anzahl von Arbeiten vorliegen, ist das aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* isolierte als solches noch nicht Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen. Allerdings führt Parsons[1] an, er habe neben dem Oxyakanthin auch Berberin in der Wurzel von *Berberis aquifolium* gefunden, jedoch ist nicht ersichtlich, worauf sich diese Vermutung stützt, da Analysen von seiner Seite nicht vorliegen.

Auch Stubbe,[2] der ebenfalls das Berberin aus dieser Wurzel darstellte, hat sich aus Mangel an Material nur wenig damit beschäftigt, sondern sich im wesentlichen des käuflichen, aus Hydrastiswurzel dargestellten Präparates bei seinen Arbeiten bedient.

Es war daher wünschenswert, definitiv die Identität dieses Berberins mit dem im Handel vorkommenden zu entscheiden, und zwar umsomehr, als die Arbeiten Gaze's[3] ergeben haben, dafs das käufliche Berberin nicht einheitlich zusammengesetzt ist, sondern anscheinend geringe Mengen von Methylberberin enthält.

Wie schon früher erwähnt, hatte ich versucht aus dem Filtrat des Natriumkarbonatniederschlages durch Zusatz von Schwefelsäure das Berberin als schwerlösliches Sulfat abzuscheiden. Sonderbarerweise gelang dies nicht, und konnte ich nur noch nach dem Verfahren von Gaze eine verhältnismäfsig geringe Ausbeute an Berberin gewinnen.

Das Rohberberin wurde durch Umkrystallisieren von den harzigen Bestandteilen möglichst befreit und dann in derselben Weise, wie das aus den Mutterlaugen gewonnene, zunächst in Acetonberberin verwandelt. Im ganzen erhielt ich nur ca. 25 g Ausbeute. Bei der Bereitung dieses Acetonberberins hatte ich, ebenso wie Schreiber, Gelegenheit, das Auftreten einer blauen Fluorescenz in der von dem Salze abgeschiedenen Mutterlauge zu beobachten, während Gaze bei der Darstellung desselben eine solche nicht hat konstatieren können. Da dieses Acetonberberin noch nicht völlig rein zu sein schien, wurde es mit Wasser angerieben und durch Kochen mit demselben unter Zusatz von Schwefelsäure zersetzt. Das nach dem Erkalten in schönen gelben Nadeln auskrystallisierte Berberinsulfat wurde dann mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und mit kaltem Wasser nachgewaschen.

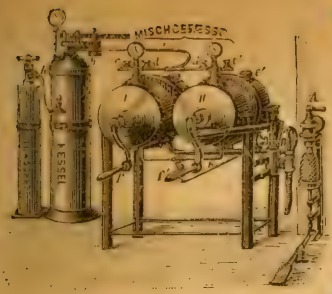
[1] Parsons, Jahresber. d. Chem. 1882, p. 1172.

[2] Stubbe, Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

[3] Diese Zeitschr. 1890.

(Fortsetzung im Heft IX.)

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.



E. ALISCH & Co.

Hofkupferschmiede,

BERLIN, Lindenstr. 20/21

empfiehlt

Mineralwasser-Apparate

mit Verwendung flüssiger Kohlensäure

von 200—2000 Mk. [3]

Ein Seitenstück zu Brehms Tierleben.

Soeben erschien der II. (Schluß-) Band von:

PFLANZENLEBEN

von Prof. Dr. A. Kerner v. Marilaun.

Das Hauptwerk des berühmten Pflanzenbiologen! Glänzend geschrieben, ausgezeichnet durch hohen innern Gehalt und geschmückt mit nahezu 1000 originalen Abbildungen im Text und 40 Chromotafeln von wissenschaftlicher Treue und künstlerischer Vollendung, bildet es eine prächtige Gabe für alle Freunde der Pflanzenwelt, ein Hausbuch edelster Art, das in der populärwissenschaftlichen Litteratur ohnegleichen dasteht.

Preis in 2 Halbfranzbänden gebunden 32 Mark.

Prospekte gratis durch alle Buchhandlungen.

Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig. [22]

3000 Heilquellen-Analysen.

Von **Dr. Friedrich Raspe.** [19]

Auf 10 000 Theile berechnet. Lexikalische Form. In 20 Lieferungen à 1 ℳ. Z. bezieh. durch alle Buchhandlungen. **Wilh. Baensch** Verlag in **Dresden.**

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker

in **Edenkoben.**

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefäße u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefäße. [7]

Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]

Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. [5]

Archiv der Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter **Ph. 12** a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

Eine Sammlung 350 neuerer Schriften pharmakologischen Inhalts, meist kleineren Umfangs, ohne Dubletten, ist zum Preise von **90 Mark** zu verkaufen. Anfragen befördert die Annoncenexpedition v. **Rudolf Mosse** in **Leipzig** unter Chiffre **F. L.** [25]

[8] **Einwickelpapiere,**
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,
eigenes Wachsthum.

Verlag von Bernhard Friedrich Voigt in Weimar.

Die fetten Oele

des Pflanzen- und Thierreiches,

ihre Gewinnung und Reinigung, ihre Eigenschaften und Verwendung.

Ein Handbuch für Fabrikanten, Ingenieure und Chemiker, enthaltend: Vollständige Beschreibung der Oelgewinnung durch Pressung und Extraktion, sowie der Reinigung und Bleichung der Oele, und ausführliche Schilderung der wichtigeren fetten Oele in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von **Dr. Georg Bornemann,**
Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Mit Atlas von 12 Tafeln, enthaltend 202 Abbildungen.

Fünfte Auflage
von Fontenelles Handbuch der Oelfabrikation in vollständ. Neubearbeitung.

gr. 8. 7 Mark 50 Pfge.

Die flüchtigen Oele

des Pflanzenreiches,

ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Eigenschaften, ihre Untersuchung und Verwendung.

Ein Handbuch für Fabrikanten, Apotheker, Chemiker und Drogisten.

Enthaltend: vollständige Beschreibung der Gewinnung flüchtiger Oele durch Destillation, Pressung und Extraktion, sowie der Methoden zur Parfümgewinnung, und ausführliche Schilderung von 182 flüchtigen Oelen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von **Dr. Georg Bornemann.**

Nebst einem Kapitel: Botanische Betrachtungen über das Vorkommen der ätherischen Oele von

Dr. R. L. Vetters.

Mit einem Atlas von 8 Foliotafeln, enth. 83 Abbildungen.

1891. gr. 8. Geh. 12 Mark.

[24] Vorräthig in allen Buchhandlungen.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. Greiss in Berlin.

Band 229, Heft 9.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1891.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

INHALT.

Seite

C. Rüdel, Über Berberisalkaloide (Fortsetzung) . . . 649
(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

E. Pieszczek, Über den Nachweis von Zinn, Antimon und Arsen im Gange der qualitativen Analyse . . . 667
(Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Königsberg.)

E. Jahns, Über die Alkaloide der Arekanufs 669

W. Spring und **E. Bourgeois,** Über die Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natron 707

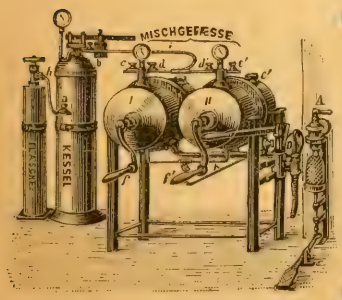
Inhaltsverzeichnis von Band 229 711

Eingegangene Beiträge.

J. Weber, Über die Bestandteile der ätherischen Öle der Blätter und der Wurzel von *Cassia Cinnamomum.*

(Geschlossen den 10. XII. 1891.)

Anzeigen.



E. ALISCH & Co.
Hofkupferschmiede,
BERLIN, Lindenstr. 20/21
empfiehlt
Mineralwasser-Apparate
mit Verwendung flüssiger Kohlensäure
von 200—2000 Mk. [3]

von PONCET Glashütten-Werke
BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.
Fabrik und Lager
sämmtlicher Gefäfse u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefäfse. [7]
Spezialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Acetonberberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, C_3H_6O.

Um ein zur Elementaranalyse geeignetes Präparat zu erhalten, löste ich das gereinigte Berberinsulfat in der zehnfachen Menge Wasser auf und setzte der erhitzten, klaren Lösung die fünffache Menge Aceton, sowie Natronlauge im Überschufs zu. Das gebildete Acetonberberin schied sich sehr bald in krystallinischen Blättchen ab, welche nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit auf einem Saugfilter gesammelt und mit kaltem destilliertem Wasser so lange nachgewaschen wurden, bis das Waschwasser auf Zusatz von Chlorbaryumlösung keine Veränderung mehr zeigte.

Dieses Acetonberberin wurde als Ausgangsmaterial für die von mir dargestellten Salze benutzt, indem dasselbe in Wasser suspendiert und mit den betreffenden Säuren, deren Salze dargestellt werden sollten, erwärmt wurde.

Um die Elementaranalysen auszuführen, krystallisierte ich das Präparat aus heifsem Aceton um und erhielt so wohl ausgebildete tafelförmige Krystalle, die jedoch bedeutend dunkler rotgelb gefärbt waren, als das ursprüglich erhaltene Produkt.

Bei 100° getrocknet, verlor das Acetonberberin nichts an Gewicht. Die Elementaranalysen desselben lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2170 g gaben 0,5552 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.
II. 0,2443 g gaben 0,6327 g CO_2 und 0,1326 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4,C_3H_6O$:		Gefunden von mir:		von Stubbe:
C	70,23	69,77	70,60	70,04 Proz.
H	5,85	5,33	6,02	6,03 „

Saures Berberinsulfat, $C_{20}H_{17}NO_4,H_2SO_4$.

Dieses gewöhnlich einfach als Berberinsulfat bezeichnete saure Salz erhielt ich durch Zersetzung des Acetonberberins mittelst verdünnter Schwefelsäure. Das aus der erkalteten Flüssigkeit in schönen, hellgelben Nadeln auskrystallisierende Salz wurde aus Wasser umkrystallisiert und auf einem Saugfilter gesammelt. Das lufttrockene Salz gab bei 100° getrocknet nichts an Gewicht ab, enthielt also ebenfalls kein Krystallwasser.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat:
I. 0,2100 g der Substanz lieferten 0,4275 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.
II. 0,2161 g der Substanz lieferten 0,4400 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.
III. 0,1987 g lieferten 0,4027 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4,H_2SO_4$:		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	55,42	55,52	55,44	55,27.
H	4,38	4,93	4,77	4,84.

Berberinnitrat, $C_{20}H_{17}NO_4,HNO_3$.

Dieses Salz wurde, analog dem Sulfat, aus dem Acetonberberin dargestellt. Das von der Mutterlauge befreite und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschene Salz bildete nach dem Trocknen schön glänzende, lang ausgebildete Nadeln von rötlich-gelber Farbe. Eine ins Grünliche spielende Färbung, wie sie Schilbach bemerkt zu haben angiebt, habe ich nicht beobachten können. Es ist jedoch möglich, dafs dieser Unterschied durch die Verschiedenheit der Darstellungsweise bedingt wird, da Schilbach das Nitrat durch Umsetzung des Chlorides mit Silbernitrat erhalten hat.

Das Salz, welches, ebenso wie das Sulfat, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, konnte auf 100° erhitzt werden, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden oder die Farbe zu verändern. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2166 g gaben 0,4772 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.
II. 0,2285 g gaben 0,5049 g CO_2 und 0,1033 g H_2O.
III. 0,1906 g gaben 0,4197 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4,HNO_3$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	60,30	60,08	60,26	60,05.
H	4,52	4,80	5,02	4,65.

Berberinplatinchlorid, $(C_{20}H_{17}NO_4, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Schilbach,[1] ebenso Boedecker[2] und Perrins[3] geben von diesem Doppelsalz an, dasselbe sei nicht sehr geeignet für die Analyse. Ich kann dies nach meinen Erfahrungen kaum bestätigen, wenigstens stimmen die Analysen des nach den Angaben von Perrins bereiteten Doppelsalzes gut mit den berechneten Werten überein.

Ich stellte dasselbe in der Weise dar, dafs ich eine heifse, wässerige Berberinchloridlösung mit Platinchloridchlorwasserstofflösung vollständig ausfällte, den Niederschlag mittels der Saugpumpe von der Mutterlauge

[1] Dieses Archiv 1887.
[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 69, 43.
[3] Annalen d. Chem. u. Pharm., Supplem. 2, 171.

befreite und nur mit wenig kaltem Wasser nachwusch, da sonst, wie Boedecker angiebt, Platinchlorid gelöst würde. Das so dargestellte Salz bestand, nachdem es zwischen Fliefspapier getrocknet war, aus kleinen, sehr feinen, gelben Nadeln, welche dasselbe Verhalten zeigten wie das von Schilbach beschriebene Salz.

Bei einer Temperatur von 100° getrocknet verloren:
I. 0,2187 g Substanz 0,0029 g = 1,32 Proz. H_2O.
II. 0,2232 g Substanz 0,0026 g = 1,16 Proz. H_2O.

1,63 Proz. würden einem Krystallwassergehalt von einem Molekül entsprechen. Es ist allerdings der beobachtete Gewichtsverlust so gering, dafs er auch als dem Salze anhaftende hygroskopische Feuchtigkeit aufgefafst werden kann, wie es Schilbach gethan hat, der daher von einem krystallwasserfreien Salze spricht. Ich möchte mich jedoch eher der anderen Ansicht zuneigen, zumal ich bei dem Platindoppelsalze, welches ich aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* darstellte, beinahe die gleichen Gewichtsverluste gefunden habe, obgleich die Salze zu verschiedenen Zeiten hergestellt waren und ungleich lange Zeit an der Luft getrocknet hatten.

Von dem wasserfreien Salze gaben:
I. 0,2206 g im Porzellantiegel direkt geglüht 0,0399 g Pt.
II. 0,2158 g bei der Elementaranalyse 0,3502 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

Für $(C_{20}H_{17}NO_4, HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	44,44	—	44,26
H	3,33	—	3,58
Pt	18,01	18,09	—
H_2O	1,63	1,16	1,32

Obschon die Ausbeute an Berberin aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* nicht so reichlich war, um aus demselben Hydroberberin darstellen zu können, so ist doch schon aus den angegebenen Daten ersichtlich, dafs dieses Alkaloid mit dem Berberin anderer Provenienz identisch ist.

II. Die Alkaloide der Wurzel von *Berberis vulgaris.*

Die Rohalkaloide dieser Wurzel stellte ich in ähnlicher Weise dar wie diejenigen der Wurzel von *Berberis aquifolium*. Die fein zerschnittene Droge wurde zu diesem Zwecke so oft mit essigsäurehaltigem

Wasser ausgekocht, bis die Kolatur beinahe farblos geworden war. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden alsdann bis zur Sirupdicke eingedampft, noch heifs koliert und das Filtrat nach dem Erkalten mit einem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure versetzt, um das in demselben enthaltene Berberin zur Abscheidung zu bringen. Nachdem sich der entstandene, ziemlich starke Niederschlag von Berberinchlorid abgesetzt hatte, wurde die Lösung davon abfiltriert und derselben so viel Natriumkarbonat hinzugefügt, bis nichts mehr auf weiteren Zusatz gefällt wurde. Den ausgewaschenen und gut ausgepreſsten Niederschlag löste ich wieder in säurehaltigem Wasser und schied aus dieser Lösung nach dem bei der Darstellung der Alkaloide aus *Berberis aquifolium* angewendeten Verfahren das Oxyakanthin mittelst Natriumsulfat ab, während ich aus dem Filtrate dieses Niederschlages das Rohberbamin durch Zusatz von Natriumnitrat gewann. Beide Niederschläge wurden behufs weiterer Reinigung wieder in Wasser gelöst und noch einmal mittelst Natriumkarbonat abgeschieden.

Das Filtrat vom Rohberbamin versetzte ich, da Hesse die Ansicht ausgesprochen hat, dafs noch andere Alkaloide vorhanden sein müfsten, mit Natriumkarbonat im Überschufs und schüttelte die Flüssigkeit mehrere Male mit Amylalkohol aus. Letzterer wurde abgegossen und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Es blieb jedoch nach dem Eindampfen der Lösung nur ein so geringer Rückstand, dafs von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen werden mufste. Ich mufs es daher späteren Untersuchungen überlassen, zu konstatieren, ob aufser den angeführten Alkaloiden noch weitere in der Wurzel von *Berberis vulgaris* enthalten sind oder nicht.

a) Oxyakanthin, $C_{19}H_{21}NO_3$ aus *Berberis vulgaris*.

Das durch Extraktion mit Äther und Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Natriumkarbonatniederschlag gewonnene Rohalkoloid löste ich, behufs weiterer Reinigung, in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, auf, und erhielt aus dieser Lösung nach kurzer Zeit weifse, warzenförmige Krystalle von derselben Form, wie ich sie aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* erhalten hatte. Um weitere Mengen des vom Äther nur zum geringsten Teil gelösten Rückstandes in Lösung zu bringen, versuchte ich denselben mit Chloroform auszuziehen. Es gelang mir auch auf diese Weise den Rückstand bedeutend zu verringern, jedoch

schien der sehr dunkel gefärbte Auszug grofsentheils, wenn nicht ganz, nur aus harzartigen Substanzen zu bestehen, wenigstens war es nicht möglich aus demselben ein Alkaloid zu isolieren.

Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhielt sich die als Sulfat isolierte Base genau so wie das aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* gewonnene Oxyakanthin. Letztere Base ist von Wacker und Hesse in der Weise dargestellt worden, dafs sie dieselbe aus der Lösung des mehrfach umkrystallisierten Salzes mittels Ammoniak als weifse, voluminöse Masse fällten, welche getrocknet wurde. Wacker, der nur ein Gemisch der beiden in der Wurzel von *Berberis vulgaris* enthaltenen Basen zur Verfügung haben konnte, erhielt durch Übergiefsen des amorphen Alkaloides mit Alkohol oder Äther feine Nadeln und Prismen. Den Schmelzpunkt giebt er zu 139° an. Es ist jedoch nicht ersichtlich, ob das amorphe oder das krystallisierte Salz zu diesen Bestimmungen verwendet wurde. Wacker giebt dem Oxyakanthin die Formel $C_{32}H_{23}NO_{11} + HO$. (Alte Formel.) Die Base verlor bei 100° getrocknet 3,125 Proz. Wasser.

Wacker stellte auch das salzsaure, das schwefelsaure und das salpetersaure Salz dar, führte jedoch keine Elementaranalysen davon aus.

Hesse, der, wie schon erwähnt, zuerst das Oxyakanthin von dem durch ihn Berbamin genannten Alkaloid getrennt hat, konstatierte ebenfalls, dafs die amorphe Base Wasser enthält, welches bei 100° entweicht. Hesse sieht dasselbe jedoch nicht als Krystallwasser an. Den Schmelzpunkt der amorphen Base giebt dieser Forscher, je nach der Menge des eingeschlossenen Wassers, zu 138 bis 150° an. Aus Alkohol oder Äther hat Hesse das Oxyakanthin krystallisiert erhalten, und zwar in schönen, wasserfreien Nadeln. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle unterschied sich sehr bedeutend von demjenigen der amorphen Base; er wurde bei 208 bis 214° liegend ermittelt. Die von Hesse gefundenen Werte sind völlig verschieden von den von Wacker angegebenen.

Hesse fand bei der Elementaranalyse der freien Base anfangs Werte, aus denen er die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ berechnete, später erhielt Hesse jedoch auch Zahlen, welche sich besser auf die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ beziehen liefsen, so dafs er schliefslich, besonders da die Analysen des salzsauren Salzes Werte ergaben, welche für letztere Formel sprachen, sich für die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ endgültig entschied.

Ebenso wie Hesse, stellte auch ich die freie Base in der Weise dar, dafs ich dieselbe aus ihrer reinen Salzlösung mit Ammoniak aus-

fällte und den entstehenden Niederschlag mit Äther ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des letzteren verblieb eine amorphe, glasige Masse, welche ich nur in denselben undeutlich ausgebildeten Nadeln erhalten konnte wie das entsprechende Alkaloid der *Berberis aquifolium*. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 188 bis 195° Bei ca. 180° sinterte die Masse zusammen.

Auch aus Ligroin erhielt ich die Base nur zum Teil in krystallinischen Warzen, deren Schmelzpunkt zwischen 174 und 179° lag. Beim Übergiefsen des aus dem Ligroin Ausgeschiedenen mit Äther löste sich jedoch die amorph gebliebene Base auf, während die krystallisierte zurückblieb. Der Schmelzpunkt der letzteren lag bei 202 bis 204°.

Zur Elementaranalyse verwandte ich 0,2001 g der bei 100° getrockneten Substanz, welche 0,5349 g CO_2 und 0,1312 g H_2O lieferten.

Gefunden:

	Berberis vulgaris	*Berberis aquifolium*
C	72,903	73,19
H	7,28	6,39

Gefunden von Hesse:

C	73,26	73,13	72,62	72,88	72,75
H	6,87	6,80	6,63	6,96	6,71
N	4,52	—	—	—	—

Berechnet für

	$C_{19}H_{21}NO_3$:	$C_{18}H_{19}NO_3$:
C	73,31	72,72
H	6,75	6,39
N	4,50	4,71

Es liegen somit die von mir gefundenen Zahlen zwischen den von Hesse angeführten, und sind dieselben, wenigstens für den Kohlenstoff, weder für die eine, noch für die andere Formel entscheidend. Ich entschlofs mich daher, auch von dieser Base verschiedene Salze darzustellen und zu analysieren.

Oxyakanthinsulfat, $(C_{19}H_{21}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$.

Die aus der schwefelsauren Lösung der Base ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein weifs erhalten. Ich erhielt so kleine warzenförmige Krystalle von demselben Aussehen, wie es das aus *Berberis aquifolium* dargestellte Oxyakanthinsulfat zeigte. Dieselben sinterten beim Erhitzen gleichfalls zunächst zusammen, um alsdann zu ver-

kohlen, so dafs auch in diesem Falle eine Schmelzpunktbestimmung nicht ausführbar war.

Bei einer schliefslich bis auf 110° gesteigerten Temperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren:

I. 0,2635 g der lufttrockenen Substanz 0,0243 g an Gewicht.
II. 0,2136 g derselben 0,0187 g.

Das aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung von 0,2392 g der wasserfreien Substanz ausgefällte Baryumsulfat wog, im Platintiegel geglüht, nach Abzug des Filters 0,0786 g.

0,1949 g der wasserfreien Substanz mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,4499 g CO_2 und 0,1151 g H_2O.

Gefunden:			(*Berberis aquifolium*):			
			I.	II.	III.	IV.
H_2O	9,22	8,75	9,26	—	8,98	9,16
SO_3	11,29	—	10,97	10,99	—	—
C	—	62,95	—	—	63,06	—
H	—	6,56	—	—	6,38	—

Berechnet für $(C_{19}H_{21}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$:		$(C_{18}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$:	
H_2O	9,09	H_2O	9,42
SO_3	11,11	SO_3	11,56
C	63,33	C	62,42
H	6,11	H	6,11

Oxyakanthinhydrochlorid, $C_{19}H_{21}NO_3,HCl + 2H_2O$.

Um Vergleiche mit dem von Hesse analysierten salzsauren Oxyakanthin anstellen zu können, entschlofs ich mich auch dieses Salz herzustellen. Zur Darstellung desselben verdünnnte ich die Lösung des Sulfats mit Wasser, säuerte dieselbe mit Salzsäure an und fällte das Alkaloid mit Platinchloridlösung vollständig aus. Der hierdurch erzielte Niederschlag wurde abgesaugt, gut ausgewaschen und dann in Wasser fein suspendiert. In die erwärmte und öfter umgeschüttelte Flüssigkeit wurde hierauf Schwefelwasserstoff so lange geleitet, bis die hellgelbe Farbe des suspendierten Salzes in eine dunkelbraune übergegangen und die überstehende Flüssigkeit, nach dem Absetzen, farblos geworden war. Letztere filtrierte ich ab, dampfte sie etwas ein und stellte sie zur Krystallisation bei Seite, wodurch sich bald grofse Krystalldrusen von Oxyakanthinhydrochlorid absetzten. Diese wurden umkrystallisiert und das Salz zwischen Fliefspapier getrocknet.

Das so erhaltene Hydrochlorid bestand aus kleinen, weifsen Warzen, jedoch untermischt mit einigen glänzenden Krystallflitterchen. Beim Erhitzen verkohlte dasselbe, ohne vorher zu schmelzen.

Übereinstimmend mit Hesse fand ich auch bei diesem Salze einen Wassergehalt von 2 Molekülen.

Es erlitten, bis zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet:

I. 0,2121 g der Substanz einen Gewichtsverlust von 0,0196 g.

II. 0,4750 g einen solchen von 0,0430 g.

Das aus der stark verdünnten Lösung von 0,4320 g der wasserfreien Substanz ausgefällte Chlorsilber wog nach dem Glühen, abzüglich des Filters, 0,1699 g.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0,1925 g der bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz 0,4605 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

	Gefunden:		(*Berberis aquifolium*):
H_2O	9,24	9,05	8,99
C	—	65,25	—
H	—	6,59	—
Cl	9,73	—	9,99

Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3, HCl + 2H_2O$:		$C_{18}H_{19}NO_3, HCl + 2H_2O$:	
H_2O	9,38	H_2O	9,74
C	65,61	C	64,76
H	6,33	H	5,99
Cl	10,21	Cl	10,64

Gefunden von Hesse:			
H_2O	9,43	—	—
C	64,54	64,58	64,48
H	6,37	6,45	6,43

Oxyakanthingoldchlorid, $(C_{19}H_{21}NO_3, HCl)AuCl_3 + 4H_2O$.

Hesse hat dieses Doppelsalz nicht analysiert. Ich stellte dasselbe in derselben Weise dar wie aus dem Oxyakanthin der *Berberis aquifolium*. Jenes Doppelsalz besafs, ebenso wie dieses, eine goldgelbe Farbe und war gleichfalls nicht krystallinisch zu erhalten. Über 100° erhitzt, verlor auch dieses Salz einen Teil der Salzsäure und färbte sich infolgedessen bläulich-braun. Dasselbe mufste daher vorsichtig bei einer etwas unter 100° bleibenden Temperatur getrocknet werden. Der Gewichtsverlust

I. von 0,2281 g der lufttrockenen Substanz betrug 0,0218 g;

II. von 0,2220 g derselben betrug er 0,0211 g.

Bei der direkten Goldbestimmung hinterliefsen 0,2063 g der wasserfreien Substanz 0,0619 g Au.

Die Elementaranalyse von 0,2009 g derselben Substanz lieferte 0,2563 g CO_2 und 0,0642 g H_2O. Das zurückgebliebene Gold wog 0,0611 g.

	Gefunden:		(*Berberis aquifolium*):		
H_2O	9,50	9,55	9,76	9,63	8,95
C	34,79	—	—	—	35,25
H	3,55	—	—	—	3,57
Au	30,42	30,01	29,92	30,12	30,09

	Berechnet für $AuCl_3(C_{19}H_{21}NO_3, HCl) + 4H_2O$:	$AuCl_3(C_{18}H_{19}NO_3, HCl) + 4H_2O$:
H_2O	9,97	10,59
C	35,03	33,92
H	3,38	3,14
Au	30,23	30,89

Oxyakanthinplatinchlorid, $(C_{19}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$.

Die Darstellung dieses Doppelsalzes geschah in der Weise, dafs ich zu einer Lösung von Oxyakanthinsulfat Platinchloridchlorwasserstofflösung im Überschufs zusetzte, den hierdurch entstandenen Niederschlag auf einem Saugfilter absaugte, mit Wasser nachwusch und schliefslich zwischen Fliefspapier trocknete. Das getrocknete hellgelbe Salz war amorph und konnte auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht krystallinisch erhalten werden. Bei einer Temperatur von 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, veränderte die Substanz ihre Farbe nicht. Der Gewichtsverlust betrug von

I. 0,2163 g Substanz 0,0179 g,
II. 0,2219 g „ 0,0167 g,
III. 0,2135 g „ 0,0167 g.

Zwei mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale ausgeführte Verbrennungen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2052 g lieferten 0,3340 g CO_2 und 0,0827 g H_2O. Auf dem Schiffchen blieben 0,0384 g Platin zurück.
II. 0,1968 g gaben 0,3172 g CO_2 und 0,0705 g H_2O. Das zurückgebliebene Platin wog 0,0373 g.

	Gefunden					
	Berberis vulgaris:			*Berberis aquifolium:*		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
H_2O	8,27	7,52	7,82	7,43	7,64	7,87
Pt	—	18,71	18,95	—	18,53	18,65
C	—	44,38	43,95	43,97	—	44,03
H	—	4,47	3,98	4,89	—	4,49

	Berechnet für $(C_{19}H_{21}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$:	$(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$:
H_2O	8,02	8,21 Proz.
Pt	18,85	19,38 „
C	44,21	43,07 „
H	4,27	3,98 „

Hesse hat in dem von ihm untersuchten Platinsalze im Mittel 7,85 Proz. Wasser und 17,60 Proz. Platin gefunden. Da die Platinwerte jedoch auf die lufttrockene Substanz berechnet sind, so ist es nicht möglich die bezüglichen Daten direkt zu vergleichen. Um einen Vergleich zu ermöglichen, stelle ich daher das Mittel der von Hesse gefundenen Werte, auf wasserfreie Substanz (7,85 Proz. Krystallwasser angenommen) berechnet, mit den meinigen zusammen.

	Gefunden			Berechnet für		
	von Hesse:	von mir:		$C_{19}H_{21}NO_5$:		$C_{18}H_{19}NO_3$:
H_2O	7,85	7,52	7,82	H_2O	8,02	8,20
Pt	19,05	18,71	18,95	Pt	18,85	19,38

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dafs die von Hesse gefundenen Werte fast mit den meinigen übereinstimmen und sich ebensowohl zur Begründung der sich aus meinen Analysen ergebenden Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ als der von diesem Forscher acceptierten anführen lassen.

b) Berbamin aus *Berberis vulgaris.*

Der Erste, der das Vorhandensein genannter Base neben dem Oxyakanthin in der Wurzel von *Berberis vulgaris* nachwies, war Hesse. Auch war dieser Forscher bis jetzt der einzige, der diese Base untersucht hat. Hesse erhielt dieselbe aus ihrer Salzlösung durch Ausfällen mittels Ammoniak als flockigen, allmählich krystallinisch werdenden, weifsen Niederschlag. Aus Alkohol krystallisierte dieselbe in kleinen Blättchen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthielten. Aus Äther schied sich das Alkaloid dagegen in weifsen, warzenförmigen Krystallen ab, welche bei 156° schmolzen.

Als Ergebnis der Elementaranalyse giebt Hesse folgende Zahlen an:

				Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$:	
H_2O	10,91	10,57	10,59	H_2O	10,81
C	—	72,04	72,60	C	72,72
H	—	6,38	6,63	H	6,39

Aufser dem salzsauren Salz, welches in Blättchen krystallisierte, stellte Hesse das salpetersaure, sowie das Platinsalz dar, welches als krystallinischer Niederschlag resultierte. Die Analysen des letzteren Salzes, dessen Krystallwassergehalt zwischen 5 und 6 Molekülen schwankte, bestätigten die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$.

Das reine Alkaloid stellte ich in der Weise dar, dafs ich den Niederschlag, welchen ich durch Fällung mit Natriumnitrat aus der Mutterlauge des mittelst Natriumsulfat entfernten Oxyakanthins gewonnen hatte, in schwefelsäurehaltigem Wasser wieder löste und noch einmal mit Natriumkarbonat fällte. Nachdem der jetzt grünlich-gelb gefärbte Niederschlag gut ausgewaschen war, wurde er getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat mit Äther ausgezogen. Der bei dieser Extraktion verbliebene Rückstand wurde hierauf wieder in Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz eines Überschusses von Natriumkarbonat im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, wodurch noch eine kleine Menge des Alkaloids in Lösung gebracht wurde. Die hierdurch erzielten Auszüge wurden zur weiteren Reinigung, nach dem Verdunsten des Äthers, schliefslich in das schwefelsaure Salz übergeführt, welches in kleinen, weifsen Warzen krystallisierte.

Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhielt sich die Base in folgender Weise:

Konzentrierte Schwefelsäure: Farblos, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zuerst grünlich-gelb, dann braunrot werdend.

Konzentrierte Salpetersäure: Braunrote Färbung, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unverändert.

Froehde's Reagens: Violette Färbung, welche bald in eine schmutzig grüne, dann hellgelbe übergeht.

Vanadinschwefelsäure: Blafsviolette Färbung, allmählich braun werdend.

Zinnchlorür: Sofort eintretende weifse Fällung.

Quecksilberchlorid: Sofort eintretende weifse Fällung.

Die Base verhält sich also somit gegen obige Agentien ebenso wie die im vorhergehenden beschriebenen Alkaloide. Auch wurde aus einer Lösung von jodsaurem Kalium in verdünnter Schwefelsäure von derselben Jod ausgeschieden. Ebenso zeigte sich auf Zusatz eines Körnchens des schwefelsauren Salzes zu einer verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid sofort die für Morphium charakteristische Blaufärbung, auch trat eine dunkelbraune Färbung des

basischen Wismutnitrates auf, wenn eine geringe Menge desselben in eine Lösung des Berbamins in konzentrierter Schwefelsäure eingestreut wurde. Da die Zusammensetzung der freien Base bereits zur Genüge durch Hesse festgestellt war, beschränkte ich mich, da ich nur über eine geringe Menge derselben verfügen konnte, darauf, das von mir gewonnene Alkaloid, aufser durch die oben erwähnten Reactionen, durch das Platinsalz zu charakterisieren.

Berbaminplatinchlorid, $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.

Hesse hat dieses Salz als krystallinischen Niederschlag erhalten und demselben auf Grund einer Analyse die Formel $(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4$ zuerteilt. Die von Hesse für den Krystallwassergehalt gefundenen Werte schwankten zwischen 5 und 6 Molekülen.

Ich bereitete dieses Platindoppelsalz in der Weise, dafs ich zu der erkalteten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes Platinchloridchlorwasserstofflösung im Überschufs hinzusetzte, den entstandenen Niederschlag von der Mutterlauge mittelst Saugpumpe möglichst befreite und denselben mit nur wenig Wasser nachwusch. Das auf Thontellern getrocknete Platindoppelsalz bildete ein hellgelbes Pulver von demselben Aussehen wie die entsprechende, aus der Wurzel von *Berberis aquifolium* gewonnene Berbaminverbindung. Eine krystallinische Beschaffenheit, welche Hesse bei dem Platindoppelsalze des Berbamins konstatierte, konnte ich jedoch bei dem vorliegenden Präparate ebensowenig wahrnehmen wie bei der entsprechenden, aus *Berberis aquifolium* gewonnenen Verbindung.

Von der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz erlitten:

I. 0,2078 g einen Gewichtsverlust von 0,0211 g.
II. 0,2101 g einen solchen von 0,0208 g.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0,1867 g der wasserfreien Substanz mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt gaben 0,2917 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

Auf dem Schiffchen blieben zurück 0,0363 g Platin.

II. 0,1893 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2970 g CO_2 und 0,0784 g H_2O. Das zurückgebliebene Platin wog 0,0362 g.

	Gefunden				Berechnet für
	von mir:		von Hesse:		$(C_{18}H_{19}NO_3, HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$:
H_2O	10,15	9,90	zwisch. 5 u. 6 Mol.		9,71
C	42,61	42,79	43,01	—	43,07
H	4,65	4,601	4,30	—	3,98
Pt	19,44	19,12	19,15	19,08	19,38

c) Berberin aus *Berberis vulgaris.*

Obschon das aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* dargestellte Berberin bereits wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen gebildet hat, lassen doch einige Salze desselben, namentlich das Hydrochlorid und das Platindoppelsalz, in den analytischen Daten wenig Übereinstimmung mit denen erkennen, welche bei Berberinen anderer Provenienz beobachtet wurden. Um zu konstatieren, ob diese Differenzen auf eine ungenügende Reinheit der analysierten Verbindungen oder auf das Vorhandensein eines Nebenalkaloids (Methylberberins) zurückzuführen sind, habe ich das in beträchtlicher Menge aus *Berberis vulgaris* gewonnene Berberin einer nochmaligen Untersuchung unterworfen.

Ich verwandte daher einen kleinen Teil des gewonnenen Alkaloids zur Darstellung und Charakterisierung der im nachstehenden beschriebenen Salze und führte den gröfsten Teil desselben, ca. 100 g, in Hydroberberin über. Die Reinigung des, wie oben erwähnt, mittelst konzentrierter Salzsäure aus dem Extrakte der Berberiswurzel ausgeschiedenen Berberinhydrochlorids, welches mit Harz etc. stark verunreinigt war, geschah zunächst in der Weise, dafs ich dasselbe in möglichst wenig heifsem Wasser wieder auflöste und die erzielte Lösung von den zurückbleibenden Verunreinigungen abfiltrierte. Das nach dem Erkalten der Flüssigkeit wieder ausgeschiedene Berberinhydrochlorid wurde hierauf noch einige Male in derselben Weise behandelt, bis dasselbe eine goldgelbe Farbe zeigte, und alsdann in Acetonberberin übergeführt.

Acetonberberin, $C_{20}H_{17}NO_4, C_3H_6O$.

Dieses Präparat stellte ich in der von Gaze[1] beschriebenen Weise dar, indem ich 20 g des salzsauren Berberins in 500 g Wasser und 250 g Aceton in der Wärme löste und die heifse, filtrierte Lösung mit Natronlauge im geringen Überschufs versetzte. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Saugfilter von der

[1] Diese Zeitschr. 1890.

Mutterlauge möglichst befreit und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Acetonberberin wurde nicht aus Aceton umkrystallisiert, da hierdurch anscheinend eine geringe Zersetzung veranlafst wird, sondern durch Kochen mit Salzsäure noch einmal in das salzsaure Salz verwandelt, und letzteres dann auf die angegebene Weise von neuem in Acetonberberin übergeführt. Letzteres bildete jetzt ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches direkt zur Elementaranalyse verwendet wurde.

Das lufttrockene Präparat erlitt bei 100° getrocknet keinen Gewichtsverlust.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,2337 g der Substanz gaben 0,6029 g CO_2 und 0,1125 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{17}NO_4 . C_3H_6O$.
C	70,35	70,21
H	5,35	5,86

Saures Berberinsulfat, $C_{20}H_{17}NO_4, H_2SO_4$.

Das aus dem Acetonberberin durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Präparat krystallisierte in schönen, gelben, luftbeständigen Nadeln. Dieselben wurden zur Analyse noch einmal aus reinem Wasser umkrystallisiert. Das lufttrockene Salz verlor, bis auf 100° erhitzt, nicht an Gewicht. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2345 g der Substanz lieferten 0,4767 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.
II. 0,1994 g der Substanz lieferten 0,4078 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.
III. 0,2188 g der Substanz lieferten 0,4448 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für: $C_{20}H_{17}NO_4 . H_2SO_4$.
	I.	II.	III.	
C	55,43	55,77	55,44	55,42
H	3,89	4,03	3,98	4,38

Berberinnitrat, $C_{20}H_{17}NO_4, HNO_3$.

Dieses Salz erhielt ich ebenfalls durch Zersetzung des in Wasser suspendierten Acetonberberins mittelst verdünnter Salpetersäure, von der ich, um eine Bildung harziger Produkte zu vermeiden, nur so viel zusetzte, als zur Zersetzung des Acetonberberins nötig war. Die aus der erkalteten Flüssigkeit in schönen, rotgelben Nadeln ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt und aus reinem Wasser umkrystallisiert. Die Substanz verlor bei 100° getrocknet, nicht an Gewicht, enthielt also kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,2351 g Substanz lieferten 0,5176 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4 . HNO_3$:
C	60,04	60,301
H	4,64	4,52

Berberinhydrochlorid, $C_{20}H_{17}NO_4 . HCl + 4H_2O$.

Die Angaben, welche über das aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* dargestellte Berberinchlorid vorliegen, zeigen, wie bereits erwähnt, grofse Differenzen, die vielleicht mit darauf zurückzuführen sind, dafs dieses Berberinsalz sein Krystallwasser nur schwierig vollkommen abgiebt.

Während die früheren Beobachter dieses Salz durch Umkrystallisation des käuflichen Berberinchlorids erhielten, gewann ich dasselbe durch Zersetzung des Acetonberberins mit Salzsäure und Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Krystalle aus reinem Wasser. Ebenso wie Schilbach[1] erhielt ich kleine, hellorangegelbe Krystalle von nadelförmiger Gestalt. Bei der mit dem lufttrockenen Salze ausgeführten Wasserbestimmung beobachtete auch ich die Vorsicht, die Temperatur nur ganz allmählich auf 100° zu steigern und die Dauer des Austrocknens möglichst einzuschränken.

Es verloren:

I. 0,2474 g Substanz 0,0400 g = 16,17 Proz. H_2O.

II. 0,6232 g Substanz 0,1006 g = 16,14 Proz. H_2O.

Berechnet für 4 Moleküle H_2O = 16,23 Proz.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2074 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten: 0,4912 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.

Da die Chlorbestimmung des Salzes, direkt durch Fällung mittelst Silbernitratlösung ausgeführt, bisher immer zu geringe Resultate ergeben hatte, führte ich dieselbe nach der Methode von Carius aus, welche folgende Zahlen lieferte:

0,1842 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,06935 g AgCl.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
H_2O	16,17	16,14	16,23
C	64,56	—	64,60
H	5,27	—	4,84
Cl	—	9,31	9,55

[1] Dieses Archiv 1887.

	Gefunden von:					
	Buchner[1]	Fleitmann	Boedecker[2]	Perrins[3]	Court[4]	Schilbach
C	61,23	62,64	62,78	62,79	64,54	64,28
H	5,49	5,55	5,07	5,67	4,98	5,30
Cl	—	9,39	9,06	9,02	9,48	9,39
H_2O	—	8,65	—	—	8,60	15,59.

Berberinplatinchlorid, $(C_{20}H_{17}NO_4,HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Auch die Angaben, welche über das aus Berberin von *Berberis vulgaris* dargestellte Platindoppelsalz vorliegen, zeigen wenig Übereinstimmung. Es dürfte dies zum Teil darin seinen Grund haben, dafs das Salz bei längerem Auswaschen Platinchlorid verliert und dann naturgemäfs bei der Verbrennung einen zu geringen Platingehalt liefert. Ich stellte dieses Salz in der bereits früher beschriebenen Weise dar, indem ich die heifse Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung im Überschufs versetzte, den Niederschlag mittelst der Saugpumpe möglichst von der anhaftenden Mutterlauge befreite und ihn dann mit einer nicht zu grofsen Menge Wasser nachwusch.

Das lufttrockene Salz bildete ein krystallinisches, aus feinen gelben Nädelchen zusammengesetztes Pulver, welches sich in keiner Weise von dem Berberinplatinchlorid anderer Provenienz unterschied.

Von der bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz erlitten:
I. 0,1967 g einen Gewichtsverlust von 0,0024 g = 1,22 Proz. H_2O.
II. 0,2196 g einen solchen von 0,0030 g = 1,36 Proz. H_2O.

Man hat diesen geringen Gewichtsverlust früher einfach als einen hygroskopischen Feuchtigkeitsgehalt erklärt, jedoch möchte ich aus Gründen, die ich schon bei der Beschreibung des gleichen, aus *Berberis aquifolium* dargestellten Salzes angegeben habe, annehmen, dafs dieses Salz einen Krystallwassergehalt von 1 Mol. [= 1,63 Proz.] besitzt.

Die Elementaranalyse, von 0,1943 g der getrockneten Substanz ausgeführt, lieferte:

0,3146 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.

Bei der direkten Platinbestimmung erhielt ich aus 0,2166 g der wasserfreien Substanz 0,0388 g Platin.

---

[1] Repert. d. Pharm. 52, p. 710.
[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 69, p. 37.
[3] Annalen d. Chem. u. Pharm. 83, p. 276.
[4] Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

	Gefunden:		Berechnet für $(C_{20}H_{17}NO_4,HCl)_2PtCl_4 + H_2O$:
H_2O	1,22	1,36	1,63
C	44,16	—	44,44
H	3,66	—	3,33
Pt	—	17,91	18,01.

Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$.

Gaze (l. c.) schied das Hydroberberin aus einer Lösung des aus Hydrastisberberin gewonnenen Rohmaterials in Chloroform durch Überschichten mit Alkohol in wohl ausgebildeten, durchsichtigen, oktaedrischen Krystallen aus, welche eine gelbbraune Farbe besafsen. Aufser diesen Oktaëdern beobachtete er jedoch, besonders in den letzten Mutterlaugen, wenn auch in sehr geringer Menge, Krystalle, die sich von ersteren durch ein völlig anderes Aussehen unterschieden. Dieselben bildeten mehr oder weniger undurchsichtige Lamellen, waren ungefärbt und aufserdem in Alkohol bedeutend leichter löslich. Die Vermutung, dafs hier ein anderes Alkaloid vorliegen müsse, wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt, welche ergab, dafs diese Lamellen sich durch einen Mehrgehalt von CH_2 von den Krystallen des Hydroberberins unterschieden.

Unter diesen Umständen mufste es von Interesse sein, auch das aus der Wurzel von *Berberis vulgaris* isolierte Berberin nach dieser Richtung hin zu prüfen. Bestand dasselbe aus einem einheitlichen Alkaloide, so mufste daraus bei der Reduktion nur das leicht zu kennzeichnende Hydroberberin resultieren, wogegen bei Gegenwart von Methylberberin oder einem demselben nahestehenden Alkaloid die gleichzeitige Bildung des von Gaze beobachteten Körpers zu erwarten war.

Ich verfuhr zur Darstellung von Hydroberberin nach dem von Hlasiwetz und von Gilm[1] beschriebenen Verfahren, und zwar in der Weise, dafs ich das in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöste Berberinchlorid auf dem Dampfbade mit einer zur lebhaften Wasserstoffentwickelung genügenden Menge von Zinkgranalien und konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitzte, bis die Flüssigkeit eine weingelbe Färbung angenommen hatte. Hierauf wurde dieselbe mit starkem Ammoniak im Überschufs versetzt, das Rohhydroberberin nach dem Absetzen und Erkalten der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt, mit

[1] Annalen d. Chem., Supplem. 2, 191.

verdünntem Ammoniak nachgewaschen und im Trockenschrank bei mäfsiger Temperatur getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene graubraune Pulver wurde zerrieben, in wenig kaltem Chloroform gelöst, diese Flüssigkeit filtriert und behufs weiterer Reinigung mit Alkohol überschichtet, wodurch sich das Hydroberberin allmählich in grofsen, gut ausgebildeten Krystallen ausschied. Da letztere jedoch noch braun gefärbt waren, wurden dieselben noch einige Male aus Essigäther umkrystallisiert und so in fast völlig farblosen, oktaëdrischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 166°.

Die Elementaranalyse bestätigte die von den früheren Autoren gefundenen Resultate:

0,2346 g der Substanz gaben 0,6065 g CO_2 und 0,1348 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$:
C	70,51	70,79
H	6,38	6,19

Das in Alkohol bedeutend leichter lösliche Metylhydroberberin mufste sich, wenn es überhaupt vorhanden war, in den von dem Hydroberberin möglichst befreiten Mutterlaugen befinden. Um es aus diesen zu gewinnnn, liefs ich daher die Flüssigkeit langsam verdunsten. Die hierbei gebildeten Krystalle waren jedoch so klein und von so unbestimmter Form, dafs sich nichts daraus ersehen liefs. Ich löste daher die zerriebene Substanz wieder in möglichst wenig Chloroform und überschichtete die filtrierte Lösung mit Alkohol. Auch jetzt schieden sich jedoch nur die bekannten oktaëdrischen Krystalle des Hydroberberins ab. Ich glaube daher zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs das aus *Berberis vulgaris* dargestellte Berberin kein Methylberberin enthält.

Nachdem ich glaube, im vorstehenden die Zusammensetzung der wesentlichsten, in der Wurzel von *Berberis aquifolium* und von *Berberis vulgaris* vorkommenden Alkaloide und zugleich die Identität derselben festgestellt zu haben, lasse ich noch eine Zusammenstellung der Formeln der isolierten Basen folgen:

	Berberis aquifolium:	*Berberis vulgaris:*
Oxyakanthin	$C_{19}H_{21}NO_3$	$C_{19}H_{21}NO_3$
Berbamin	$C_{18}H_{19}NO_3$	$C_{18}H_{19}NO_3$
Berberin	$C_{20}H_{17}NO_4$	$C_{20}H_{17}NO_4$

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Königsberg.

Über den Nachweis von Zinn, Antimon und Arsen im Gange der qualitativen Analyse.

Von Dr. Ernst Pieszczek,
Assistent am pharmaceutischen Institut.

(Eingegangen den 6. XII. 1891.)

Die meisten Anleitungen für die qualitative Analyse lassen bekanntlich die obengenannten drei Körper in folgender Art nachweisen:

Der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung erhaltene Niederschlag werde mit Schwefelammonium behandelt. Die Sulfide des Zinns, Antimons und Arsens lösen sich und werden nach geschehener Filtration aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedenen und wohl ausgewaschenen Sulfide behandle man mit Ammoniumkarbonat, wodurch Schwefelarsen gelöst wird, während die Sulfide des Antimons und Zinns zurückbleiben. Man bringt letztere hierauf durch Kochen mit Salzsäure — einige Anleitungen lassen derselben wenig Kaliumchlorat zufügen — in Lösung und prüft einen Tropfen der letzteren auf dem Platinbleche durch Hineinlegen eines Zinkkornes: Antimon scheidet sich als schwarzer Fleck, Zinn als grauer Metallschwamm aus. Erhitzt man diese ausgeschiedenen Metalle mit Salzsäure, so geht Zinn als Chlorür in Lösung, in welcher es durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden kann: Antimon bleibt zurück.

Diese Methode, obwohl sehr beliebt, hat doch manche Nachteile, welche sie, namentlich in der Hand des weniger Geübten, bisweilen unsicher machen. — Enthält eine Substanz z. B. Kupfer neben Zinn, so kann, namentlich wenn bei der Lösung des Schwefelzinn- + Schwefelantimonniederschlages auch Kaliumchlorat verwendet wurde, auf dem Platinbleche ein braunschwarzer für Antimon zu haltender Fleck entstehen, ohne dafs dieser Körper vorhanden wäre; der Fleck rührte in diesem Falle von Kupfer her, dessen Schwefelverbindung, wie bekannt, nicht unerheblich in Schwefelammonium löslich ist. Wie direkte Versuche lehrten, werden in der That salzsaure, sehr verdünnte Kupferlösungen durch Zink auf Platin in ganz ähnlicher Weise gefällt wie verdünnte Antimonlösungen.

Enthält eine Substanz ferner neben viel Zinn wenig Antimon so kann der Antimonfleck auf dem Platin durch gleichzeitig ausgeschiedenen Zinnschwamm verdeckt, jedenfalls undeutlich gemacht werden, da das Zinn bei gröfseren Mengen sich nicht nur auf dem Zinkkorn, sondern auch auf dem Platinbleche niederschlägt. Die Trennung der durch das Zink ausgeschiedenen Metalle Zinn + Antimon durch Salzsäure endlich ist unbequem und wegen des Bleigehaltes des meisten käuflichen Zinks auch unsicher.

Auf Grund vieler Versuche empfehle ich dieses Verfahren wie folgt abzuändern:

Die aus der Schwefelammoniumlösung durch Salzsäure gefällten Schwefelmetalle behandelt man wie oben zur Lösung etwaigen Schwefelarsens mit Ammoniumkarbonat. Die Lösung wird in bekannter Weise weiter auf Arsen geprüft.

Schwefelzinn und Schwefelantimon, welche ungelöst bleiben, werden unter Kochen in konzentrierter Salzsäure — ohne Zusatz von Kaliumchlorat — gelöst, und es wird nun ein gröfserer Tropfen dieser Lösung samt einem **Zinn**korn auf einen Platintiegeldeckel gegeben. Das Antimon scheidet sich, wie bei Anwendung von Zink, auf dem Platin als braun- bis tiefschwarzer Fleck aus; Kupferspuren können hier niemals Anlafs zur Verwechselung geben, da dieses Metall, wie der Versuch lehrte, durch Zinn in salzsaurer Lösung in seiner charakteristischen Weise als fleischroter, glänzender Metallüberzug auf dem Platin niedergeschlagen wird. Übrigens löst die Salzsäure für sich allein kaum etwas Schwefelkupfer. Ferner erscheint es vorteilhaft, dafs bei Anwesenheit von Zinn neben Antimon in der salzsauren Lösung ersteres Metall durch das Zinnkorn natürlich nicht ausgefällt werden kann, eine Überlagerung des Antimonfleckes mithin hier unmöglich ist und dieser also in seiner ganzen Deutlichkeit hervortreten kann.

Für den Nachweis des Zinns digeriert man am besten einen anderen Teil der salzsauren Lösung des Schwefelzinn- + Schwefelantimonniederschlages ca. 10 Minuten mit blankem Eisendraht; das als Chlorid vorhandene Zinn wird durch das Eisen zu Chlorür reduziert. Man filtriert und fügt wenig Quecksilberchloridlösung unter Erwärmen zu. Bei Anwesenheit von Zinn entsteht ein weifser, später grau werdender Niederschlag von Quecksilberchlorür bezw. Quecksilbermetall.

Antimon, welches durch das Eisen metallisch in Form schwarzer Flocken gefällt wird, kann, nachdem es in wenig Königswasser gelöst ist, durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden.

Bei der Analyse von Legierungen lassen einige Anleitungen die Legierung in Königswasser lösen, andere schreiben die Behandlung derselben mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,3) vor. Letzteres Verfahren ist meines Erachtens dem ersteren entschieden vorzuziehen. Enthält eine Legierung Blei oder Silber, so wirkt wegen der Schwer- bezw. Unlöslichkeit der Chloride dieser Metalle Königswasser nur schwierig ein, andererseits gestattet die Anwendung der Salpetersäure, Zinn, Antimon, sowie einen Teil des Arsens vorweg abzuscheiden. Die drei letztgenannten Metalle scheiden sich bekanntlich in Form eines weifsen Pulvers als Metazinnsäure, Antimonoxyd bezw. Antimonsäure verbunden mit Arsensäure aus.

Als bestes Lösungsmittel dieses abfiltrierten und ausgewaschenen Gemenges erwies sich gelbes Schwefelkalium — hergestellt aus 20 proz. Kalilauge in der Art des Schwefelammoniums —, in welchem es sich unter Bildung von Sulfosalzen beim Erwärmen leicht löst. Säuert man diese Lösung mit Salzsäure an, so fallen die drei Metalle als Sulfide aus und können nun weiter, wie oben angegeben, unter Anwendung von Ammoniumkarbonat, Zinn, sowie metallischem Eisen näher gekennzeichnet werden.

Über die Alkaloide der Arekanufs.

Von E. Jahns, Apotheker in Göttingen.

Es kann einigermafsen befremdlich erscheinen, dafs ein so wichtiges, Millionen von Menschen unentbehrliches Genufsmittel, wie es die Arekanufs ist, nicht schon früher die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog und zu ebenso eingehenden Untersuchungen Veranlassung gegeben hat, wie sie uns bei anderen menschlichen Genufsmitteln vorliegen. Während in jeder anderen Beziehung die Litteratur über die Arekanufs und das Betelkauen eine sehr reichhaltige ist, liegen aus früherer Zeit nur zwei Untersuchungen vor, welche über ihre Bestandteile Aufschlufs geben. Erst in neuester Zeit, seitdem die Arekanufs auch bei uns, und zwar als Arzneimittel, Verwendung gefunden hat, sind von mehreren Seiten eingehendere Untersuchungen in Angriff genommen, die in erwünschter Weise die noch vorhandenen Lücken in der chemischen Kenntnis dieser Droge ausfüllen. Auch die vorliegende Mitteilung be-

zweckt einen Beitrag zur Kenntnis dieses neuerdings bei uns offizinell gewordenen Arzneimittels zu liefern, beschränkt sich jedoch mit Ausschlufs der übrigen Bestandteile nur auf die vorhandenen Alkaloide. Die Untersuchung wurde bereits im Jahre 1888 begonnen, konnte aber nur mit Unterbrechungen fortgeführt werden. Um die ungestörte Fortarbeit zu sichern, sind deshalb die erhaltenen Resultate teilweise bereits an anderer Stelle[1] veröffentlicht.

Die erste Analyse der Arekanufs wurde 1822 von Morin[2] geliefert. Er giebt als Bestandteile an: Gallussäure und Gerbsäure, bittere Substanz, roten Farbstoff, Gummi, ätherisches Öl, fettes Öl, Faser, verschiedene Salze.

Fünfzig Jahre später haben Flückiger und Hanbury eine eingehendere Untersuchung ausgeführt und teilen deren Ergebnisse in ihrer Pharmakographie[3] mit. Sie erhielten durch Ausziehen der gepulverten Samen mit Äther 14 Proz. eines bei 39° schmelzenden Fettes, aus dem sie ein bei 41° schmelzendes Fettsäuregemisch abschieden, das sie für ein Gemenge von Laurin- und Myristinsäure ansprachen. Katechin war in dem Ätherauszuge nicht nachzuweisen. Bei der darauf folgenden Behandlung mit kaltem Weingeist wurden 14,77 Proz. roten, amorphen Gerbstoffs erhalten, der nach dem Trocknem in kaltem und kochendem Wasser nur wenig löslich war. Die mit Äther und Weingeist erschöpften Samen gaben an Wasser schleimige, durch Alkohol fällbare Stoffe ab und lieferten darauf mit wässerigem Ammoniak behandelt, eine dunkelbraune Lösung, aus der Säuren einen auch in siedendem Alkohol unlöslichen braunen Farbstoff fällten. Beim Verbrennen gaben die Samen 3,26 Proz. Asche, welche neben Eisenoxyd Magnesiumphosphat enthielt. Es wurde festgestellt, dafs die Arekanüsse kein Katechin enthalten, und dafs das aus ihnen bereitete, übrigens nicht in den europäischen Handel gelangende Extrakt demnach vom Acacia- und Gambir-Catechu durchaus verschieden ist.

Im Jahre 1886 teilte Bombelon[4] mit, dafs es ihm gelungen sei, aus der Arekanufs ein flüssiges Alkaloid von starker physiologischer Wirkung zu isolieren. In verdünnter Lösung soll es fleischbrühartig riechen und meist firnisartige Salze liefern, von denen das Salicyl-

[1] Ber. d. chem. Ges. 21 (1888), 3404; 23 (1890), 2972; 24 (1891), 2615.
[2] Journ. de Pharm. 8 (1822) 449.
[3] Zweite Aufl. 1879 p. 670.
[4] Pharm. Ztg. 1886, Nr. 18 S. 146.

säuresalz tabakähnlich[1] riechen soll. Die Darstellungsmethode wird nicht angegeben, dagegen in einem späteren Artikel[2] von ihm mitgeteilt, dafs er das Alkaloid aus dem mit Säure erhaltenen Auszuge der Samen durch Kalkmilch in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt habe, „selbstverständlich wiederholt bis zu völliger Reinheit". Bombelon giebt an, das Alkaloid sei dem Nikotin in Wirkung und chemischem Verhalten ähnlich, ohne jedoch diese völlig unzutreffende Behauptung auch nur durch eine einzige Thatsache zu begründen. Auch die von ihm angegebenen Reaktionen sind, wie sich später herausstellte, zum Teil nicht richtig. Analysen sind nicht aufgeführt, und es fehlt überhaupt der Nachweis, dafs hier ein neues, eigentümliches Alkaloid vorlag, so dafs Bombelon meiner Ansicht nach gar kein Recht hatte, voreilig mit einer Namengebung vorzugehen, abgesehen davon, dafs der gewählte Name „Arekan" eine für Alkaloidbezeichnungen ungebräuchliche Endung besitzt. Ich bemerke dies beiläufig in Erwiderung auf einen Angriff Bombelon's, der sich durch meine Abänderung des Namens Arekan in Arekolin in seinem Prioritätsrecht verletzt glaubt. Der Name thut jedoch nichts zur Sache. Sein Verdienst, zuerst die Anwesenheit eines giftigen Alkaloids in der Arekanufs erkannt zu haben, ist ihm von keiner Seite, auch von mir nicht, bestritten, wenn auch seine übrigen Angaben wegen ihrer Ungenauigkeit und Oberflächlichkeit völlig wertlos sind.

Weitere Beiträge zur chemischen Kenntnis der Arekanufs lieferte Lewin[3] in seiner Monographie über diesen Gegenstand. Das Fett, von dem er 14 bis 18 Proz. erhielt, wurde verseift und das Gemenge von Fettsäuren als aus Ölsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und wahrscheinlich auch Palmitinsäure bestehend erkannt. Laurinsäure scheint die Hauptmenge auszumachen. Durch Destillation der Arekanüsse mit Kalkmilch oder Natronlauge konnte kein flüchtiges Alkaloid erhalten werden, auch durch Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Äther war kein solches zu gewinnen. Die Ursache dieses negativen Erfolges wird weiter unten erörtert werden. Endlich fand Lewin Spuren eines ätherischen Öles und macht noch einige Mitteilungen über den Farbstoff

[1] In reinem Zustande ist es völlig geruchlos.

[2] Pharm. Ztg. 1889, Nr. 10 S. 82.

[3] Lewin, Über Areca Catechu, Chavica Betle und das Betelkauen. Stuttgart 1889 S. 60.

Kurz vor Veröffentlichung der Lewin'schen Schrift begann meine eigene Untersuchung, welche ursprünglich nur eine Nachprüfung der Bombelon'schen Angaben bezwekte, sehr bald aber in dem Mafse, als die aufgefundenen Alkaloide sich mehrten, weitere Ausdehnung annahm.

Darstellung der Alkaloide.

Bevor das zur Darstellung der Alkaloide eingeschlagene Verfahren beschrieben wird, mögen einige Bemerkungen über die zweckmäfsigste Art der Verarbeitung des Rohmaterials vorausgeschickt werden.

Da die Alkaloide in den Samen an Gerbsäure gebunden sind, vermag reines Wasser dieselben weder in der Kälte noch bei Siedehitze vollständig auszuziehen. Ein kleiner Teil geht beim Kochen allerdings in Lösung, der gröfste Teil aber bleibt ungelöst. Als ebenso ungeeignet erwies sich Alkohol, der neben den Alkaloiden die so reichlich vorhandene Gerbsäure und einen Teil des Fettes löst, so dafs man tiefbraune, dickliche, zur weiteren Verarbeitung ungeeignete Auszüge erhält. Kocht man das Rohmaterial mit verdünnter Säure aus, so gehen die Alkaloide allerdings vollständig in Lösung, allein die Auszüge trüben sich beim Erkalten stark und lassen sich auch durch wiederholtes Filtrieren nur schwierig klären. Die aufserdem anfänglich gehegte Befürchtung, dafs kochende, verdünnte Säure verändernd auf die Basen einwirken könne, erwies sich allerdings später als unbegründet, da dieselben durch verdünnte Säuren nicht angegriffen werden. Zieht man dagegen die Samen kalt mit verdünnter Säure aus, so werden die Alkaloide ebenso leicht in Lösung gebracht, die Auszüge sind verhältnismäfsig wenig gefärbt nnd vollkommen klar, der Gerbstoff bleibt gröfstenteils ungelöst. Anfangs wurde auch versucht, die Samen mit Kalkmilch auszuziehen, um auf diese Weise den Gerbstoff und Farbstoff von vornherein auszuschliefsen, die Methode wurde aber verworfen, nachdem die aufserordentlich leichte Zersetzbarkeit des Arekolins durch Basen erkannt war.

Eine weitere Reinigung der Auszüge, etwa durch Bleifällung, erwies sich als überflüssig und hätte die Arbeit nur verzögert. Zur Fällung, welche wegen der Löslichkeitsverhältnisse der zu isolierenden Alkaloide nicht zu umgehen war, wurde Kaliumwismutjodid gewählt, weil dieses das empfindlichste Alkaloidreagens ist, welches wir besitzen, und infolgedessen die gröfste Ausbeute liefert. Wenn genügend

Schwefelsäure vorhanden ist, fällt es Alkaloide selbst aus stark verunreinigten Lösungen nahezu quantitativ aus und übertrifft an Anwendungsfähigkeit bei weitem das Kaliumquecksilberjodid und die Phosphormolybdänsäure, welche zwar bei reinen Alkaloidlösungen sehr brauchbar sind, bei stark verunreinigten Pflanzenauszügen aber mitunter, wie im vorliegenden Falle, als Fällungsmittel vollständig versagen.

Diesen bei vorläufigen Versuchen gemachten Beobachtungen entsprechend wurde folgendermafsen verfahren. Die grobgepulverten Arecanüsse wurden mit der genügenden Menge Wasser, dem jedesmal auf 1 kg Samen 2 g konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt war, dreimal kalt ausgezogen und die abgepreßten und filtrierten Auszüge bis etwa zum Gewicht des angewandten Rohmaterials eingedampft. Nach abermaliger Filtration wurde mit reichlich verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit einer Lösung von Kaliumwismutjodid gefällt, unter Vermeidung eines Überschusses, weil dieser lösend auf den schon gefällten Niederschlag wirkt. Der ziegelrote Niederschlag ward nach zwei- oder dreimaligem Auswaschen[1] mit überschüssigem Baryumkarbonat und Wasser gekocht, die Lösung von dem gröfstenteils aus Wismutoxyjodid bestehenden Niederschlage abfiltriert und letzterer ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bis zur Sirupskonsistenz eingedampft, mit konzentrierter Ätzbarytlösung im Überschufs versetzt und ohne Verzug wiederholt mit neuen Mengen Äther ausgeschüttelt, bis dieser nicht mehr alkalisch reagierte. Die Ätherlösung enthielt das Arekolin, welches beim Eindunsten der Lösung als schwach gefärbtes Öl hinterblieb.

Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit, welche selbstverständlich jetzt noch stark alkalisch reagieren mufs (um der vollständigen Zersetzung des Arekolinsalzes sicher zu sein), wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelsäure neutralisiert, erhitzt und mit so viel Silbersulfat, oder wegen der Schwerlöslichkeit desselben besser abwechselnd mit so viel Schwefelsäure und Silberkarbonat versetzt, bis eine abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr gab. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages wurde das Filtrat, welches die Alkaloide jetzt teils frei, teils als Sulfate enthielt, durch Schwefelwasserstoff vom vorhandenen Silber, dann durch vorsichtige Ausfällung mit Ätzbaryt von Schwefelsäure befreit und schliefslich bis nahezu zur Trockne verdampft. Durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem absoluten

[1]) Längeres Auswaschen ist zu vermeiden, da hierbei der Niederschlag verändert zu werden scheint und Alkaloide in Lösung gehen.

Alkohol wurde das Cholin gelöst, während ein Gemenge von Arekaïn, Arekaïdin und Guvacin ungelöst blieb.

Die Verarbeitung dieses Gemenges verursachte einige Schwierigkeiten, da seine Bestandteile sich nicht durch verschiedene Lösungsmittel voneinander trennen lassen und namentlich die Löslichkeit des Arekaïdins und Arekaïns in dem einzigen in Frage kommenden Lösungsmittel, nämlich in verdünntem Weingeist, nahezu dieselbe ist. Der Versuch, sie durch Krystallisation von einander zu trennen, mufste als erfolglos aufgegeben werden. Am besten, wenn auch nicht ohne Verlust, gelang später die Trennung in folgender Weise. Das trockene Basengemenge wurde fein zerrieben mit absolutem Methylalkohol übergossen und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei wird das Arekaïdin in Arekolin verwandelt (vergl. unten), das als leichtlösliches Salzsäuresalz in Lösung geht und hieraus rein gewonnen werden kann, während Arekaïn und Guvacin als Salzsäuresalze gröfstenteils ungelöst bleiben. Sie wurden nach eintägigem Stehen abfiltriert, mit wenig Methylalkohol nachgewaschen und abgepreſst. Durch Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit Silberkarbonat wurden die Basen freigemacht, die dann durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist, wobei das Guvacin als das schwerer lösliche zuerst krystallisierte, getrennt und gereinigt wurden. Meist wurde so verfahren, dafs die Substanz in wenig heifsem Wasser gelöst ward und dann vorsichtig absoluter Alkohol zugefügt wurde, bis sich eben beginnende Krystallisation zeigte, die sich dann beim Abkühlen fortsetzte. Jede sich ausscheidende Krystallisation wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes auf ihren Reinheitsgrad geprüft und das Umkrystallisieren so oft wiederholt, bis die Schmelzpunkte konstant blieben. Es konnte nicht ausbleiben, dafs hierbei schliefslich einzelne Fraktionen übrig blieben, die sich als unentwirrbare Gemenge erwiesen und selbst durch vorsichtigst geleitete Krystallisation nicht vollständig in ihre Bestandteile zerlegt werden konnten. Neben dem höchstschmelzenden Guvacin (271 bis 272°), das seinen Schmelzpunkt auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren nicht mehr änderte, wurden Produkte erhalten, die bei 265 bis 270° schmolzen. Neben Guvacin scheinen diese noch ein bisher übersehenes Alkaloid zu enthalten, das aber trotz aller Bemühung nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. Durch sein Verhalten bei der Methylierung (vergl. unten) unterscheidet es sich bestimmt von Guvacin und Arekaïn.

Übrigens mufs hinzugefügt werden, dafs sich die Sache keineswegs immer so umständlich gestaltete, wie eben beschrieben ist. Bei wiederholter Verarbeitung gröfserer und kleinerer Mengen Arekanüsse aus verschiedenen Quellen wurde die Beobachtung gemacht, dafs das Mengenverhältnis der krystallisierbaren Basen zu einander ein sehr schwankendes ist. Während das eine Mal vorwiegend Arekaïn gefunden wurde, bestand das Gemenge das andere Mal vorzugsweise aus Guvacin. In diesen Fällen war die Reindarstellung ziemlich einfach. Ebenso scheint der Gehalt an Arekaïdin zu schwanken, das jedoch bei mangelnder Vorsicht auch während der Darstellungsoperationen aus dem Arekolin entstanden sein kann.

Um die Frage, ob Arekaïdin ein ursprünglicher Bestandteil der Arekanüsse sei, zu entscheiden, wurde ein besonderer Versuch angestellt, bei dem sorgfältig alles vermieden wurde, was irgend das Arekolin hätte zersetzend beeinflussen können, aber auch hierbei wurde Arekaïdin zweifellos nachgewiesen.

Ob der Reifezustand, das Alter oder die Provenienz der Arekanüsse Ursache dieser wechselnden Zusammensetzung ist, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Der Gehalt der Arekanüsse an Arekolin beträgt gegen 0,1 Proz., der der anderen Basen zusammen ungefähr ebensoviel. Cholin ist nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Im Anschlufs an die Untersuchung der Arekanüsse wurde auch ein in Bengalen aus denselben hergestelltes, aus dem indischen Museum in London stammendes Extrakt, das ich der Gefälligkeit des Herrn Professor Flückiger verdanke, auf einen Gehalt an Alkaloiden geprüft. Wider Erwarten konnte in demselben jedoch keine Spur eines Alkaloides aufgefunden werden, so dafs also bei der Darstellung die Alkaloide jedenfalls wegen des Gebundenseins an Gerbsäure ungelöst geblieben waren.

Cholin, $C_5H_{15}NO_2$.

Das in angegebener Weise erhaltene rohe Cholin wurde durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol und Behandlung des Salzsäuresalzes mit Tierkohle gereinigt, dann zur Identifizirung in das Platinsalz[1]

[1] Der Schmelzpunkt, richtiger Zersetzungspunkt des Cholinplatinchlorids, wurde früher von mir zu 225° angegeben, auch erneute Bestimmungen, in der üblichen Weise (in sehr engen Kapillarröhrchen) ausge-

übergeführt. Dasselbe krystallisierte aus der wässerigen Lösung in den charakteristischen sechsseitigen Tafeln, war wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,536 g Substanz gaben 0,3835 g CO_2 und 0,2305 g H_2O.
II. 0,3088 g Substanz gaben 0,0968 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)_2.PtCl_4$:
	I.	II.	
C	19,52	—	19,48 Proz.
H	4,78	—	4,55 „
Pt	—	31,34	31,63 „

Bei der allgemeinen Verbreitung des Cholins im Pflanzenreich war sein Vorkommen in der Arekanufs von vornherein zu vermuten, doch findet es sich hier nur in verhältnismäfsig geringer Menge, so dafs der sichere Nachweis erst bei Verarbeitung einer gröfseren Quantität Samen gelang. Wahrscheinlich wird auch das in so naher Beziehung zum Cholin stehende Lecithin vorhanden sein, das in fetthaltigen Samen selten zu fehlen pflegt, in der Arekanufs aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen wurde.

Arekolin, $C_8H_{13}NO_2$.

Das rohe, noch etwas gelblich gefärbte Arekolin wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert, die Lösung durch Tierkohle entfärbt und zur Trockne verdampft. Das Salz wurde in heifsem absoluten Alkohol gelöst, worauf es beim Erkalten der Lösung in langen, farblosen Nadeln auskrystallisierte. Der Rest wurde durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge gewonnen. Aus diesem Salze wurde das reine Alkaloid durch konzentrierte Kalilauge (60 bis 70 proz.), am besten unter Zufügung einiger Stücke festen Ätzkalis, abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Einer verdünnten, wässerigen Lösung läfst sich das Arekolin durch Äther nicht entziehen, ist die Lösung aber mit Ätzkali oder leichtlöslichen Salzen gesättigt, so scheidet es sich als ölige Schicht ab.

Das Arekolin[1] bildet eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion, die in Wasser, Alkohol, Äther und

führt, ergaben bei sehr langsamem Erhitzen dieselbe Zahl. Dagegen fand Schmidt (diese Zeitschr. 229, 469), dafs das Salz bei 232 bis 233° meist sogar erst bei 240 bis 241° schmolz. Die Zersetzung erfolgt demnach nicht bei einer konstanten Temperatur, diese ist vielmehr von den Versuchsbedingungen abhängig. Von einem konstanten Schmelzpunkt kann daher keine Rede sein.

[1] Der Name soll die flüssige Beschaffenheit der Base andeuten und ist dem Wort Chinolin nachgebildet.

Chloroform in jedem Verhältnis löslich ist. Es ist flüchtig und mit Wasserdampf leicht destillierbar, der Siedepunkt liegt bei 209° (unkorrigiert),[1] doch tritt beim Sieden sehr bald Verharzung und eine Erhöhung des Siedepunkts ein. Die neutral reagierenden Salze sind leichtlöslich, zum Teil zerfliefslich, aber meist krystallisierbar. Sie geben mit Kaliumwismutjodid einen aus mikroskopischen Krystallen bestehenden granatroten Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure weifse Fällung. Kaliumquecksilberjodid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen gelbe, ölige Tropfen, die nach mehreren Tagen krystallinisch erstarren. Jodlösung braune Tropfen, Pikrinsäure einen harzigen, später in Nadeln übergehenden Niederschlag. Goldlösung fällt ebenfalls ölige Tropfen, die auch nach längerer Zeit nicht erstarren. Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Gerbsäure geben keine Fällung. Die wässerige Lösung des freien Alkaloids wird dagegen durch Gerbsäure gefällt.

Bromwasserstoffsaures Arekolin, $C_8H_{13}NO_2$, HBr, ist von den einfachen Salzen des Arekolins das am besten krystallisierende und wurde deshalb auch zur Analyse verwandt. Es ist leicht löslich in Wasser und heifsem, wenig in kaltem Alkohol und krystallisiert aus der alkoholischen Lösung wasserfrei in langen, dünnen Prismen. Das Salz ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, es schmilzt bei 167 bis 168°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3725 g Substanz gaben 0,5575 g CO_2 und 0,2095 g H_2O.
II. 0,3475 g Substanz gaben 0,5222 g CO_2 und 0,19 g H_2O.
III. 0,2915 g Substanz gaben 0,438 g CO_2 und 0,1665 g H_2O.
IV. 0,3135 g Substanz gaben 16,2 ccm feuchten Stickstoffs bei 17° und 750 mm Barometerstand.
V. 0,517 g Substanz gaben 0,4095 g AgBr.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_8H_{13}NO_2$, HBr:
C	40,8	40,97	40,96	—	—	40,67 Proz.
H	6,22	6,07	6,24	—	—	5,94 „
N	—	—	—	5,91	—	5,95 „
Br	—	—	—	—	33,71	33,87 „

Das salzsaure Arekolin krystallisiert aus der sirupsdicken Lösung in feinen Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Es ist auch in Alkohol sowie in Ätheralkohol löslich. Ähnlich verhalten sich das schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Arekolin.

[1] Die früher vorläufig und mit Vorbehalt gemachte Siedepunktsangabe „gegen 220°“ ist hiernach zu berichtigen.

Arekolingoldchlorid, $C_8H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$, ist, wie erwähnt, eine gelbe, ölige Flüssigkeit, wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser.

0,414 g Substanz gaben 0,1635 g Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$:
Au	39,5	39,76 Proz.

Arekolinplatinchlorid, $(C_8H_{13}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Die Verbindung wird aus den vermischten alkoholischen Lösungen von salzsaurem Arekolin und Platinchlorid durch Äther gefällt. Nach dem Auswaschen mit Ätheralkohol und Lösen in Wasser krystallisiert sie beim Stehen dieser Lösung über Schwefelsäure in schön ausgebildeten, orangeroten, vierseitigen Tafeln, die nach gefälliger Bestimmung des Herrn Professor Liebscher dem rhombischen Systeme angehören.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, es schmilzt unter Aufschäumen bei 176°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,4307 g Substanz gaben 0,427 g CO_2 und 0,1615 g H_2O.
II. 0,4958 g Substanz gaben 18,3 ccm feuchten Stickstoffs bei 10° und 755 mm Barometerstand.
III. 0,4101 g Substanz gaben 0,1113 g Pt.

	Gefunden:			Berechnet für $(C_8H_{13}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$:
	I.	II.	III.	
C	27,02	—	—	26,67 Proz.
H	4,13	—	—	3,9 „
N	—	4,36	—	3,9 „
Pt	—	—	27,14	27,06 „

Auch mit Cadmiumchlorid bildet das salzsaure Arekolin, wie es scheint in mehreren Verhältnissen, gut krystallisierende, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Doppelsalze.

Das Arekolin wirkt giftig und ist nach den Untersuchungen von Marmé[1] als der physiologisch wirksame Bestandteil und der Träger der wurmtreibenden Wirkung der Arekanufs anzusehen. Die übrigen Alkaloide fand Marmé wirkungslos. Die Vergiftungserscheinungen, welche das Arekolin veranlafst, ähneln teils denjenigen, welche durch das Pelletierin, teils denen, welche durch Muskarin und Pilokarpin hervorgerufen werden. Betreffs der Einzelheiten sei auf die zitierte Mitteilung Marmé's verwiesen.

Erhitzt man Arekolin mit konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1,2) auf dem Wasserbade, so findet Zersetzung statt. Rascher erfolgt

[1] Pharm. Ztg. 1889, No. 12, p. 97; ferner Therap. Monatsh. Juni 1890.

dieselbe beim Erhitzen auf 150°. Beim Öffnen des Rohres war Druck bemerkbar, und das entweichende Gas brannte mit grüngesäumter Flamme, es war also Chlormethyl abgespalten. Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem Silberkarbonat geschüttelt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Flüssigkeit lieferte, nach Beseitigung des in Lösung befindlichen Silbers durch Schwefelwasserstoff, beim Eindampfen als zweites Spaltungsprodukt einen gut krystallisierenden Körper, der wegen seiner Isomerie mit dem Arekaïn als Arekaïdin bezeichnet werden mag. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:

$$C_8H_{13}NO_2 + HCl = C_7H_{11}NO_2 + CH_3Cl.$$

Leichter noch als durch Salzsäure wird das Arekolin beim Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure gespalten, wobei neben Jodmethyl gleichfalls das erwähnte Arekaïdin erhalten wird.

Ebenso wie diese beiden Säuren, wirken starke Basen. Es genügt ein wenige Minuten anhaltendes Kochen des Arekolins mit Kalilauge oder Barytwasser, um eine glatte, quantitativ verlaufende Zersetzung desselben in Arekaïdin und Methylalkohol herbeizuführen. Schon in der Kälte findet bei länger dauernder Einwirkung teilweise Zersetzung statt. Bei der Gewinnung des Arekolins aus den Arecanüssen ist deshalb die Anwendung starker Basen zu vermeiden, und es läfst sich dasselbe demnach nicht nach Art anderer flüchtiger Alkaloide durch Destillation des Rohmaterials mit Kalilauge oder Kalkmilch gewinnen. Es ist hiernach klar, dafs Lewin bei dem schon erwähnten Versuch (p. 62 seiner Schrift), in dieser Weise ein flüchtiges Alkaloid aus den Arecanüssen zu gewinnen, notwendig zu einem negativen Resultate kommen mufste. Allerdings reagierte sein Destillat alkalisch, diese Reaktion ist aber auf Rechnung des Trimethylamins zu setzen, welches aus dem Cholin durch Kochen mit Kalkmilch entstanden war.

Das Verhalten des Arekolins gegen Säuren und Basen beweist, dafs dasselbe als der Methyläther des Arekaïdins aufzufassen ist. Weitere Aufschlüsse über seine Konstitution waren demnach von der näheren Untersuchung des Arekaïdins zu erwarten.

Arekaïdin, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$.

Das Arekaïdin findet sich zwar in geringer Menge in den Arekanüssen fertig gebildet, läfst sich aus diesen aber nur schwierig rein

darstellen. Besser geht man vom Arekolin aus und verfährt am einfachsten in folgender Weise. Arekolin wird mit Barytwasser kurze Zeit gekocht, dann der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt, filtriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Einmaliges Umkrystallisieren dieses Produktes aus 60 bis 70 proz. Weingeist genügt, um das Arekaïdin vollkommen rein zu erhalten.

Etwas umständlicher ist die Darstellung mittels Jodwasserstoffsäure. Zu diesem Behufe wird das Arekolin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure kurze Zeit gekocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Silberkarbonat übersättigt. Die vom Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit, welche, um Silberreduktion zu verhüten, nicht erwärmt werden darf, wird durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit und nach abermaliger Filtration zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird dann, wie vorher, durch Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist gereinigt.

Das Arekaïdin bildet farblose, luftbeständige Krystalle in Form vier- und sechsseitiger dicker Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, weniger in stärkerem und beinahe unlöslich in absolutem Alkohol. Ebenso ist es unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung reagiert neutral, die konzentrierte sehr schwach sauer, durch Eisenchlorid wird sie sehr schwach rötlich gefärbt. Bei 100° verliert das Arekaïdin sein Krystallwasser, schmilzt dann unter Aufschäumen bei 223 bis 224° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Im Gegensatz zum Arekolin ist das Arekaïdin völlig unwirksam, wie Herr Professor Marmé durch Versuche an Tieren feststellte

Das Krystallwasser wurde durch Trocknen bei 100° bestimmt und dabei folgendes Resultat erhalten:

I. 0,3285 g Substanz verloren 0,0395 g H_2O.
II. 0,4065 g Substanz verloren 0,047 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{11}NO_2 + H_2O$:
H_2O	12,02	11,55	11,31 Proz.

Die Analyse der wasserfreien Substanz lieferte folgende Ergebnisse:

I. 0,268 g Substanz gaben 0,583 g CO_2 und 0,2028 g H_2O.
II. 0,283 g Substanz gaben 24,9 ccm feuchten Stickstoffs bei 16° und 750 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{11}NO_2$:
C	59,32	—	59,54 Proz.
H	8,39	—	7,81 „
N	—	10,1	9,95 „

Mit Säuren verbindet sich das Arekaïdin zu sauer reagierenden, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, gut krystallisierenden Salzen.

Arekaïdinplatinchlorid, $(C_7H_{11}NO_2, HCl)_2, PtCl_4$. Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Arekaïdin krystallisiert das Platinsalz in gelben, anscheinend oktaedrischen Krystallen. Das Salz ist wasserfrei und schmilzt unter Aufschäumen bei 208 bis 209°.

0,413 g Substanz gaben 0,116 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_{11}NO_2, HCl)_2, PtCl_4$:
Pt 28,08	28,16 Proz.

Arekaïdingoldchlorid, $C_7H_{11}NO_2, HCl, AuCl_3$, scheidet sich beim Vermischen konzentrierter Lösungen von salzsaurem Arekaïdin und Goldchlorid in vierseitigen Prismen aus, die aus verdünnter, heifser Salzsäure umkrystallisiert wurden. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung scheidet sich metallisches Gold ab, freie Salzsäure verhindert jedoch diese Zersetzung. Dieses Verhalten ist zu berücksichtigen und ein Umkrystallisieren des Salzes aus rein wässeriger Lösung deshalb nicht zu empfehlen. Die Verbindung schmilzt bei 197 bis 198°.

0,235 g Substanz gaben 0,096 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2, HCl, AuCl_3$:
Au 40,85	40,92 Proz.

Arekaïdinmethyläther (Arekolin), $C_7H_{10}(CH_3)NO_2$. Nachdem das Arekolin als der Methyläther des Arekaïdins erkannt war, lag es nahe, zu versuchen, letzteres durch Methylierung wieder in Arekolin zurückzuverwandeln. Wenn diese Ätherifikation gelang, konnte damit der Beweis für das angenommene Verhältnis, in dem die beiden Körper zu einander stehen, als vollgültig erbracht angesehen werden. Zugleich liefs voraussichtlich die Methode, nach der dieser Prozefs sich vollzog, einen weiteren Schlufs auf den chemischen Charakter des Arekaïdins zu.

Durch Erhitzen des Arekaïdins mit Ätzkali und Methyljodid in dem berechneten Verhältnis einerseits, sowie durch Erhitzen mit Ätzkali und methylschwefelsaurem Kali andererseits war kein befriedigendes Ergebnis zu erzielen, dagegen wurde mit gutem Erfolge in nachstehender Weise verfahren.

Das Arekaïdin wurde fein zerrieben, mit absolutem Methylalkohol übergossen und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Das Produkt ward zum Sirup eingedampft, wobei jedoch gegen das Ende hin nur gelindeste Wärme angewandt werden durfte, weil schon auf dem Wasserbade unter Entweichen von Chlormethyl eine teilweise Rückbildung von Arekaïdin stattfand. Durch teilweises Sättigen der Salzsäure mit Ätzkali liefs sich dieser Zersetzung vorbeugen. Der sirupförmige Rückstand wurde mit überschüssiger, sehr konzentrierter Kalilauge versetzt und der gebildete Methyläther mit Äther ausgeschüttelt. Das Produkt erwies sich als vollkommen identisch mit dem natürlichen Arekolin, was durch Vergleichung der freien Basen sowohl als des Platinsalzes (Schmelzpunkt 176°) und des charakteristischen bromwasserstoffsauren Salzes (Schmelzpunkt 167 bis 168°) festgestellt wurde. Von letzterem wurde eine Brombestimmung ausgeführt.

0,51 g Salz gaben 0,4039 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2 . HBr$:
Br 33,68	33,87 Proz.

Arekaïdinäthyläther (Homarekolin), $C_7H_{10}(C_2H_5)NO_2$. Die befolgte Methode der Ätherifikation des Arekaïdins gewährte die Möglichkeit, durch Ersetzung des Methylalkohols durch andere Alkohole zu homologen Basen zu gelangen. Von derartigen Verbindungen wurde der Äthyläther dargestellt, und zwar unter Anwendung von absolutem Alkohol ganz in derselben Weise wie der Methyläther.

Das Homarekolin ist dem Arekolin sehr ähnlich, es bildet ebenfalls eine farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischt, unzersetzt flüchtig und mit Wasserdampf leicht destillierbar ist. Es ist giftig und wirkt nach gefälliger Mitteilung des Herrn Prof. Marmé ganz ähnlich dem Arekolin. Diese toxische Wirkung der Äther des Arekaïdins ist um so bemerkenswerter, als das Arekaïdin selbst völlig ungiftig ist.

Das salzsaure Homarekolin krystallisiert aus der sirupdicken Lösung in Nadeln, die sehr hygroskopisch sind und an der Luft schnell zerfliefsen. Ebenso schwierig krystallisierbar und zerfliefslich sind das bromwasserstoffsaure, jodwasserstoffsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz. Das pikrinsaure Salz ist amorph, harzartig.

Homarekolingoldchlorid bildet eine ölige Flüssigkeit, wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser.

Homarekolinplatinchlorid scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von salzsaurem Homarecolin und Platinchlorid als

amorpher Niederschlag aus, der in Wasser leicht löslich ist. Die Verbindung konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Erkalten der heifsen konzentrierten Lösung scheidet es sich in öligen Tropfen aus, auch beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure wurde es nur als amorphe, orangerote Masse erhalten. Zur Platinbestimmung wurde das Salz bei 80 bis 90° getrocknet, da schon bei 100° unter Entweichen von Salzsäure Zersetzung begann.

0,5275 g Substanz gaben 0,1385 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_{15}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$:
Pt 26,25	26,04 Proz.

Die Bildungs- und Zersetzungsweise der Äther des Arekaïdins, besonders aber die Leichtigkeit, mit der dieselben durch Basen verseift werden, läfst keinen Zweifel darüber, dafs das Arekaïdin eine einbasische Säure ist und dafs demnach seine beiden Sauerstoffatome einer Karboxylgruppe angehören.

Die Säurenatur des Arekaïdins tritt jedoch gegen seinen basischen Charakter sehr zurück, so dafs seine Verbindungen mit Säuren und die dahin gehörenden Doppelsalze weit besser charakterisiert und auch beständiger sind als seine Verbindungen mit Basen, dafs es ferner neutral reagiert und unfähig ist, Karbonate in äquivalentem Verhältnis zu zersetzen.

Wenn es auch nicht gelang, gut charakterisierte Verbindungen mit Basen in reinem Zustande darzustellen, so lehrten diese Versuche doch, dafs das Arekaïdin wenigstens nicht unfähig ist, solche Verbindungen zu bilden. Es ist, wie schon erwähnt, in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, wird dagegen leicht von alkoholischer Kalilauge gelöst, so dafs hier offenbar eine Verbindung entstanden sein mufste. Ferner löst sich feuchtes Silberoxyd in einer konzentrierten Arekaïdinlösung mit Leichtigkeit auf, das gebildete Silbersalz läfst sich aber nicht gewinnen, weil die Lösung sich selbst im Dunkeln schnell bräunt und beim Erwärmen sofort einen Silberspiegel abscheidet. Frisch gefälltes Kupferhydroxyd wurde von einer Arekaïdinlösung nicht gelöst. Der Versuch, durch Kochen von Arekaïdin mit Baryumkarbonat oder mit Ätzbaryt und nachherigem Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure zu einem Baryumsalze zu gelangen, blieb erfolglos. In dem erhaltenen Produkte wurden nur 1,7 Proz. Baryum gefunden, während 32,9 Proz. hätten vorhanden sein müssen. Diese negativen Resultate

können aber keineswegs als beweisend gegen die Säurenatur angesehen werden. Liebermann[1] beobachtete bei der Hygrinsäure, $C_5H_{10}N \cdot COOH$, ganz dieselben Erscheinungen, welche das Arekaïdin darbietet, und erinnert daran, dafs auch bei anderen Karbonsäuren starker Basen (Leucin, Glykokoll) die Säurenatur so abgeschwächt erscheint, dafs deren Erdalkalisalze schon durch Kohlensäure zerlegt werden.

Um den zu Grunde liegenden stickstoffhaltigen Kern kennen zu lernen, wurde versucht, durch Erhitzen des Arekaïdins mit Ätzbaryt Kohlensäure abzuspalten. Die entweichenden, ammoniakalisch riechenden Dämpfe wurden in Salzsäure aufgefangen, worauf die eingedampfte salzsaure Lösung einen farblosen Salzrückstand hinterliefs, der durch Waschen mit Äther von Spuren anhängender indifferenter Kohlenwasserstoffe befreit wurde. Das Salz wurde in absolutem Alkohol gelöst und in das Platindoppelsalz übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser bei einer Platinbestimmung folgendes Resultat lieferte:

0,491 g Substanz gaben 0,202 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(NH_2 \cdot CH_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$:
Pt	41,14	41,3 Proz.

Es war demnach bei dieser Reaktion ziemlich glatt Methylamin gebildet. Ebenso verlief der Vorgang beim Erhitzen des Arekaïdins mit Ätzkalk. Auch hierbei wurde im wesentlichen Methylamin erhalten, daneben in geringer Menge eine flüssige Base von pyridinartigem Geruch, deren Menge jedoch zu weiteren Versuchen nicht ausreichte.

Hatten diese Versuche auch nicht das gewünschte Resultat ergeben, so lieferten sie doch den Beweis, dafs im Arekaïdin eine Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist, ein Ergebnis, das durch das Verhalten des Arekaïdins gegen Salzsäure (s. unten) eine weitere Bestätigung erfuhr.

Die Zusammensetzung des Arekaïdins läfst sich hiernach durch die Formel $C_5H_7N \cdot CH_3 \cdot COOH$ ausdrücken, und es lag nun die weitere Aufgabe vor, die Natur des den Kern bildenden Körpers C_5H_9N zu ermitteln, der die Zusammensetzung eines Tetrahydropyridins hat. Dafs ein solches thatsächlich zu Grunde liegen könnte, durfte

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 24 (1891), 412.

nach den Erfahrungen, welche man bei anderen gut studierten Pflanzenbasen gemacht hat, von vornherein mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Zwei Wege konnten eingeschlagen werden, um diese Annahme auf ihre Berechtigung zu prüfen, entweder war zu versuchen, nach eventueller Abtrennung der Seitenketten durch Oxydation der Hydrobase zum Pyridin zu gelangen, oder durch völlige Reduktion derselben ein Piperidinderivat zu gewinnen. Es konnte hierbei ziemlich gleichgültig sein, ob die reinen, freien Basen oder Abkömmlinge derselben erhalten wurden, wenn letztere nur mit Verbindungen bekannter Konstitution zu identifizieren waren.

Der erste Weg hat trotz zahlreicher Versuche nicht zum Ziele geführt: es ist nicht gelungen, das Arekaïdin in Pyridin oder ein einfaches Pyridinderivat überzuführen.

Beim Erhitzen des Arekaïdins mit konzentrierter Salzsäure auf 240° wird Chlormethyl abgespalten und eine flüssige Base von pyridinartigem, zugleich an Kampfer erinnernden Geruche gebildet, die nur amorphe Salze gab. Ihr amorphes Platinsalz enthielt 31,23 Proz. Platin. Der Versuch, durch Erhitzen dieser anscheinend hydrierten Pyridinbase mit konzentrierter Schwefelsäure auf 300° zum Pyridin zu gelangen, führte zu einer Zerstörung der Substanz.

Das Arekaïdin wirkt reduzierend und wird von den verschiedensten Oxydationsmitteln leicht oxydiert. Kocht man es in wässeriger Lösung mit Goldchlorid, so wird Gold abgeschieden, die hierbei frei werdende Salzsäure veranlafst aber einen alsbaldigen Stillstand der Reaktion. Neutralisiert man die freie Säure von Zeit zu Zeit vorsichtig mit Soda, so resultiert bei fortgesetztem Kochen schliefslich ein Goldsalz, welches 46,6 Proz. Gold enthielt. Es nähert sich diese Zahl sehr dem Goldgehalte des Pyridingoldchlorids (46,98 Proz.), ob dieses aber wirklich entstanden war, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden, da es nicht gelang, ein reines, einheitliches Produkt von konstantem Schmelzpunkt zu gewinnen.

Kocht man Arekaïdin in wässeriger Lösung längere Zeit mit überschüssigem Silberoxyd, so findet unter Kohlensäureentwickelung reichliche Reduktion von Silber statt. Die Flüssigkeit enthielt neben einem gelben, amorphen, stickstoffhaltigen Körper eine stickstoffhaltige Säure, die in Wasser und Alkohol schwer löslich war und in ungereinigtem Zustande bei 238 bis 239° schmolz. Auch ihr in Nadeln krystallisierendes Salzsäuresalz war in Wasser und Alkohol schwer löslich. Ihre Menge war

jedoch verhältnismäfsig so gering, dafs eine nähere Untersuchung, die immerhin von Interesse gewesen wäre, nicht ausführbar war, weil nicht so viel Arekaïdin geopfert werden konnte, um eine ausreichende Menge der Säure darzustellen.

Oxydationsversuche des Arekaïdins mit Chromsäure und Kaliumpermanganat lieferten ebenfalls keine befriedigenden Resultate.

Dihydroarekaïdin, $C_5H_9N \cdot CH_3 \cdot COOH$. Da die Versuche, aus dem Arekaïdin Pyridin oder ein einfaches, leicht zu identifizierendes Pyridinderivat zu erhalten, zu keinem befriedigendem Ergebnis geführt hatten, war zu versuchen, das Arekaïdin durch vollständige Hydrierung in ein Piperidinderivat überzuführen. Wenn die Auffassung seiner Konstitution als einer am Stickstoff methylierten Tetrahydropyridinkarbonsäure richtig war, mufste es fähig sein, noch zwei Wasserstoffatome aufzunehmen und in eine Methylpiperidinkarbonsäure überzugehen. Diese Reaktion vollzieht sich in der That sehr leicht.

5 g Arekaïdin wurden nach dem Trocknen bei 100° mit 50 g Amylalkohol übergossen, die Mischung zum Sieden erhitzt und 8 g Natrium auf einmal eingetragen. Die Flüssigkeit wurde im Sieden erhalten, bis die Einwirkung träge wurde, dann allmählich Amylalkohol zugefügt, bis das Natrium gelöst war. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser geschüttelt, der aufschwimmende Amylakohol beseitigt und die wässerige Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, die filtrierte Lösung durch Eindampfen vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und kalt mit so viel feuchtem Silberoxyd geschüttelt, bis sie keine Chlorreaktion mehr gab. Nach der Filtration und Beseitigung der in Lösung gegangenen Spur Silber durch Schwefelwasserstoff wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand in Chloroform gelöst. Spuren von unverändertem Arekaïdin blieben hierbei ungelöst. Der beim Eindampfen der Chloroformlösung bleibende Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und Äther bis zur eben beginnenden Trübung hinzugefügt. Beim Stehen krystallisierte das Dihydroarekaïdin in kleinen, undeutlich ausgebildeten Krystallen aus. Durch weiteren vorsichtigen Zusatz von Äther wurde noch mehr von den Krystallen erhalten, bis sich zuletzt braune, schmierige Substanzen abschieden.

Das Dihydroarekaïdin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, seine Lösungen reagieren neutral. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliefst an der Luft. In wasserhaltigem

Zustande (über Schwefelsäure getrocknet) schmilzt es gegen 120°, trocknet man es aber zuvor bei 100°, so liegt der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz bei 162 bis 163°.

Die längere Zeit über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 100° 1 Molekül Krystallwasser, wie folgende Bestimmung zeigte.

0,286 g Substanz verloren 0,0355 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{13}NO_2 + H_2O$:
H_2O 12,41	11,17 Proz.

Der etwas zu hoch gefundene Wassergehalt erklärt sich aus der stark hygroskopischen Beschaffenheit des Körpers.

Die Analyse der erst bei 100°, dann anhaltend bei 120° getrockneten Substanz lieferte folgendes Ergebnis.

0,248 g Substanz gaben 0,5325 g CO_2 und 0,211 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{13}NO_2$:
C 58,55	58,79 Proz.
H 9,43	9,19 „

Dihydroarekaïdinplatinchlorid, $(C_7H_{13}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Die alkoholische Lösung des salzsauren Dihydroarekaïdins mit überschüssigem alkoholischen Platinchlorid versetzt, bleibt klar, auf reichlichen Zusatz von Äther scheidet sich das Doppelsalz aus. Nach dem Auswaschen mit Ätheralkohol wurde dasselbe in Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Das Salz krystallisiert in sternförmig vereinigten Prismen, es ist wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 215 bis 216°.

0,45 g Salz gaben 0,1255 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_{13}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$:
Pt 27,9	27,99 Proz.

Dihydroarekaïdingoldchlorid, $C_7H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$, wurde durch Fällung einer konzentrierten Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid erhalten und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Mitunter scheidet sich das Doppelsalz aus der heifsen konzentrierten Lösung anfangs ölig aus, die Tropfen erstarren aber bald zu Krystallen. Das Salz schmilzt bei 158 bis 159°.

0,621 g Salz gaben 0,253 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$:
Au 40,74	40,75 Proz.

Dihydroarekaïdinmethyläther (Dihydroarekolin), $C_5H_9N.CH_3.COOCH_3$. Zur Darstellung dieses Äthers wurde bei 100° getrocknetes Dihydroarekaïdin in Methylakohol gelöst und diese Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert und zur Trockne verdampft. Beim Ausziehen mit absolutem Alkohol geht das Hydrochlorat des Äthers in Lösung, aus dem der freie Äther durch Kalilauge (unter Zufügung von festem Ätzkali) abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Das Dihydroarekolin ist, ebenso wie das Arekolin, eine farblose, stark alkalisch reagierende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeit, welche mit Wasser, Äther und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist. Das Hydrobromat, $C_8H_{15}NO_2.HBr$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung in warzigen Krystallen. Das salzsaure Salz krystallisiert aus Äther-alkohol in Prismen, die an der Luft zerfliefsen.

Beim Erhitzen des Dihydroarekaïdins mit konzentrierter Salzsäure auf 270 bis 280° fand weder eine Abspaltung von Methyl noch von Kohlensäure statt. Unterwirft man es der trockenen Destillation mit überschüssigem Ätzbaryt, so wird, wie beim Arekaïdin, nur Methylamin erhalten, das durch sein Platinsalz identifiziert wurde. Gefunden wurden 41,27 Proz. Platin, berechnet 41,3 Proz. Platin. Diese beiden Reaktionen, bei denen das Auftreten von Piperidin resp. Methylpiperidin erwartet wurde, gewährten also keinerlei Anhalt für die Annahme, dafs hier eine Methylpiperidinkarbonsäure vorlag. Weitere Versuche in dieser Richtung, die voraussichtlich ebenso resultatlos verliefen wie beim Arekaïdin, wurden unterlassen, dagegen ward mit Erfolg ein anderer Weg zur Feststellung der Konstitution eingeschlagen, nämlich derjenige der Synthese.

Konstitution und Synthese des Arekaïdins, Dihydroarekaïdins und Arekolins.

Von den drei isomeren Piperidinkarbonsäuren wurde die α-Säure oder Hexahydropikolinsäure bereits früher von Ost[1] durch Reduktion der Chlorpikolinsäure mit Jodwasserstoff bei 160° dargestellt, doch scheint er sie nur in unreinem Zustande unter Händen gehabt zu haben.

[1] Journ. pr. Chem. (1883) 27, 287.

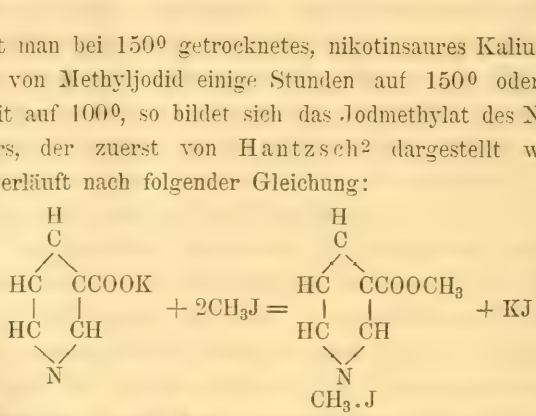
Genauer untersucht und charakterisiert wurde sie erst in neuester Zeit durch Ladenburg[1], der sie nach seinem bekannten Verfahren (durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung) aus der Pikolinsäure gewann. Auch die β-Säure oder Nipekotinsäure stellte er nach dem gleichen Verfahren dar, hat jedoch über die Eigenschaften der freien Säure bis jetzt noch keine näheren Angaben gemacht. Eine von diesen beiden verschiedene, demnach als γ-Säure anzusprechende Piperidinkarbonsäure erhielt Liebermann[2] durch Oxydation von Hygrin und bezeichnet sie als Hygrinsäure. Den Schmelzpunkt derselben fand er bei 164° liegend, sieht diese Bestimmung jedoch nur als eine vorläufige, noch genauerer Feststellung bedürfende an.

Von den Methylverbindungen konnten hier für die Vergleichung und eventuelle Identifizierung mit dem Dihydroarekaïdin nur die der α- und β-Säure in Betracht kommen, nicht aber diejenigen der γ-Säure, denn da letztere bei etwa 164° schmilzt, mufs ihr Methylat jedenfalls einen anderen (vermutlich niedrigeren) Schmelzpunkt besitzen als diese und kann auf keinen Fall mit dem bei 163° schmelzenden Dihydroarekaïdin identisch sein. Die Überführung der Piperidinkarbonsäuren in die bis jetzt noch nicht bekannten Methylate würde voraussichtlich keine besonderen Schwierigkeiten gemacht haben, wenn jene selbst zur Verfügung gestanden hätten. Leider sind es aber schwer zugängliche Körper. Trotz vielfacher Bemühung ist es mir nicht gelungen, nach dem Ladenburg'schen Verfahren mehr als Spuren davon zu erhalten, und es bedarf jedenfalls der strengsten Innehaltung der von Ladenburg nicht mitgeteilten Versuchsbedingungen, um die von ihm erzielte theoretische Ausbeute zu erhalten. Auch Reduktionsversuche in saurer Lösung führten zu keinem Resultat. Dagegen gelang es, den Pyridinkarbonsäuren Wasserstoff anzulagern, wenn zuvor eine Methylgruppe an den Stickstoff gebunden wurde, und zwar entstanden hierbei sowohl vierfach als sechsfach hydrierte Produkte nebeneinander. Es ist bemerkenswert, dafs auch die natürlichen Alkaloide, welche einen reduzierten Pyridinkern enthalten, mit wenigen Ausnahmen zugleich eine an den Stickstoff gebundene Methylgruppe führen. Vielleicht steht diese Thatsache mit der hier gemachten Beobachtung über die leichtere Reduzierbarkeit des methylierten Pyridinringes im Zusammenhange.

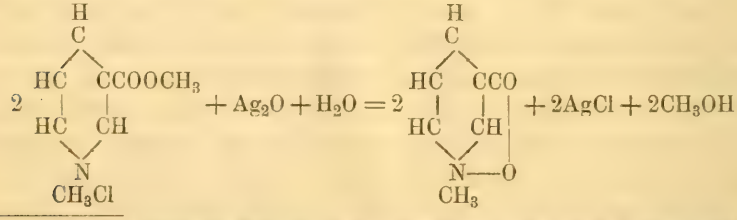
[1] Ber. d. chem. Ges. 24 (1891), 640.
[2] Ber. d. chem. Ges. 24 (1891), 411.

Vorläufige Versuche[1] hatten ergeben, dafs für den vorliegenden Zweck von der Nikotinsäure auszugehen war. Die Reduktionsprodukte der Pikolinsäure und Isonikotinsäure sind deshalb zunächst nicht näher untersucht.

Erhitzt man bei 150° getrocknetes, nikotinsaures Kalium mit einem Überschufs von Methyljodid einige Stunden auf 150° oder auch nur längere Zeit auf 100°, so bildet sich das Jodmethylat des Nikotinsäuremethyläthers, der zuerst von Hantzsch[2] dargestellt wurde. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Zur Trennung dieses Körpers von dem gebildeten Jodkalium löst man das Reaktionsprodukt in Wasser, scheidet die Lösung von dem noch vorhandenen Jodmethyl, schüttelt sie mit überschüssigem Chlorsilber und dampft sie nach dem Filtrieren und genauem Neutralisieren mit Kali zur Trockne ein. Beim Ausziehen mit absolutem Alkohol bleibt das Chlorkalium ungelöst, während das Chlormethylat des Nikotinsäuremethyläthers[3] in Lösung geht. Behandelt man diesen Körper mit Silberoxyd, so wird er bekanntlich in Trigonellin[4] (Methylnikotinsäurebetaïn) übergeführt:



[1] Diese Versuche wurden zum Teil mit einer Probe Pipekolinsäure ausgeführt, welche ich der Gefälligkeit des Herrn Professor Ladenburg verdanke und für deren Überlassung ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausdrücke.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 19 (1886), 31.

[3] Dasselbe bildet mit Salzsäure eine selbst in siedendem Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung. Bei Anwesenheit freier Säure gelingt deshalb die Trennung vom Chlorkalium nur schwierig.

[4] Diese Zeitschr. 225 (1887), 995.

Zu der nun folgenden Reduktion scheint auch das Trigonellin verwandt werden zu können, es wurde jedoch vorgezogen, das Chlormethylat des Methyläthers direkt zu reduzieren. Es wird 1 bis 2 Tage mit Zinn und Salzsäure erhitzt, wobei sowohl das Chloratom herausgelöst, als auch eine Verseifung des Äthers herbeigeführt wird, unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoff an den Pyridinkern. Die vom ungelösten Zinn abgegossene Lösung wird stark verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat zur Entfernung der freien Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, durch Schütteln mit Silberoxyd entchlort und das in Lösung gegangene Silber wieder durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann die Lösung der freien Säuren zur Trockne verdampft. Behandelt man diesen Rückstand mit Chloroform, so löst sich in diesem die gebildete Methylhexahydronikotinsäure auf, das Ungelöste wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der einen Teil aufnimmt (Trigonellin und andere Produkte), während Methyltetrahydronikotinsäure ungelöst bleibt.

Versuche, die Reduktion in alkalischer Lösung, mit Natriumamalgam in wässeriger oder mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen, führten zu keinem brauchbaren Resultate. Es findet eine sofortige Gelb-, dann Braunfärbung der Lösung und eine tiefer greifende Veränderung der Substanz statt, anscheinend unter Abspaltung von Methylamin, während die Reduktion in saurer Lösung nur wenig Nebenprodukte zu liefern scheint. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, dafs hierbei zunächst 4 Atome Wasserstoff angelagert werden, und dafs dann erst das sechsfach hydrierte Produkt entsteht, aber es ist bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die eine oder andere Verbindung ausschliefslich gebildet wurde. Die Ausbeute an reduzierten Produkten war sehr verschieden, oft nur gering, so dafs es auch in dieser Beziehung noch einer genaueren Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen bedarf.

Die Methyltetrahydronikotinsäure ist vollkommen identisch mit dem Arekaïdin. Sie wurde in derselben Weise, wie bei diesem angegeben ist, durch Umkrystallisieren aus 60 bis 70 proz. Weingeist gereinigt, sie besafs die gleichen Eigenschaften, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmolz ebenfalls unter Aufschäumen bei 223 bis 224°.

Die Bestimmung des Krystallwassers durch Trocknen bei 100° ergab folgendes Resultat:

0,355 g Substanz verloren 0,041 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$:
H_2O	11,55	11,31 Proz.

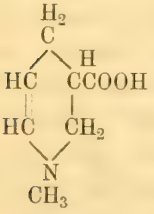
Die Analyse der wasserfreien Substanz lieferte folgende Zahlen:
0,295 g Substanz gaben 0,646 g CO_2 und 0,2142 H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}NO_2$:
C	59,76	59,54 Proz.
H	8,06	7,81 „

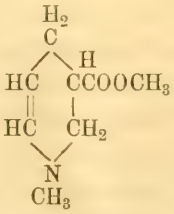
Das Goldsalz und Platinsalz der Methyltetrahydronikotinsäure stimmten ebenfalls im äufseren Ansehen und hinsichtlich des Schmelzpunktes mit den betreffenden Doppelsalzen des Arekaïdins überein. Der in früher angegebener Weise dargestellte Methyläther besafs die Eigenschaften des natürlichen Arekolins, wurde jedoch, da zu wenig Material vorlag, nicht näher untersucht.

Das Dihydroarekaïdin mufs hiernach identisch sein mit der Methylhexahydronikotinsäure. Beide Körper stimmten in ihren Eigenschaften überein. Auf eine Analyse mufste verzichtet werden, da nur eine sehr kleine Menge der synthetischen Säure vorlag.

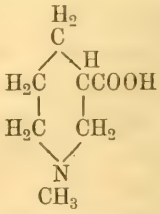
Die Konstitution des Arekaïdins, Arekolins und Dihydroarekaïdins läfst sich demnach durch folgende Formeln ausdrücken:



Arekaïdin (Methyltetrahydronikotinsäure).



Arekolin (Methyläther der Methyltetrahydronikotinsäure).



Dihydroarekaïdin (Methyl-β-Piperidinkarbonsäure).

Zweifelhaft mufs es bleiben, ob beim Arekaïdin und Arekolin die Anlagerung der Wasserstoffatome an den Pyridinkern in derjenigen Weise stattgefunden hat, wie sie die aufgestellten Formeln zum Ausdruck bringen, bei denen eine Äthylenbindung zwischen einem α- und β-Kohlenstoffatom angenommen ist. Ob diese Annahme richtig ist, mufs einstweilen dahingestellt bleiben.

Guvacin, $C_6H_9NO_2$.

Das durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist bis zum Konstantbleiben des Schmelzpunktes gereinigte Guvacin[1] bildet farblose, glänzende, luftbeständige Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. In verdünntem Weingeist ist es etwas schwerer löslich, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung reagiert neutral, durch Eisenchlorid wird sie tief rot gefärbt. Erhitzt färbt sich Guvacin gegen 265° dunkel, schmilzt dann bei 271 bis 272° unter Zersetzung und verkohlt beim Glühen. Es enthält kein Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,317 g Substanz gaben 0,663 g CO_2 und 0,2165 g H_2O.
II. 0,273 g Substanz gaben 27,4 ccm feuchten Stickstoffs bei 17° und 747 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_9NO_2$:
C	56,72	—	56,66 Proz.
H	7,57	—	7,10 „
N	—	11,4	11,05 „

Bei Versuchen an Tieren erwies sich das Guvacin nach gefälliger Mitteilung des Herrn Professor Marmé als unwirksam. Mit Säuren bildet es schön krystallisierende Salze von saurer Reaktion, die in Wasser und verdünntem Weingeist löslich sind, weniger in stärkerem Weingeist.

Salzsaures Guvacin, $C_6H_9NO_2 . HCl$, krystallisiert wasserfrei in breiten, flachen Prismen. Es wird von Wasser ziemlich leicht gelöst, ist aber schwerlöslich selbst in verdünnter Salzsäure, so dafs es sich aus seiner wässerigen oder weingeistigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure gröfstenteils abscheiden läfst.

0,381 g Substanz gaben 0,3285 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_9NO_2 . HCl$:
Cl	21,31	21,69 Proz.

Schwefelsaures Guvacin krystallisiert in dünnen, silberglänzenden Blättchen, das salpetersaure Salz in glänzenden Prismen.

Guvacinplatinchlorid, $(C_6H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$. Beim Vermischen heifser konzentrierter Lösungen von salzsaurem Guvacin

[1] Der Name ist von der altindischen Bezeichnung der Arekapalme, Guvaca, abgeleitet.

und Platinchlorid krystallisiert das Doppelsalz beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln, die oft übereinander geschoben erscheinen. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser, färbt sich dann gegen 210° dunkel und schmilzt einige Grade höher unter Zersetzung und Aufschäumen. Eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes war wegen der Braunfärbung und des Aufblähens der Substanz nicht ausführbar. Das aus Wasser umkrystallisierte Salz wurde zur Bestimmung des Krystallwassers bei 110° getrocknet.

I. 0,635 g Salz verloren 0,0625 g H_2O.
II. 0,5545 g Salz verloren 0,054 g H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_6H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$:
H_2O	9,84	9,73	9,78 Proz.

Die Analyse des wasserfreien Salzes gab folgende Resultate:
I. 0,5715 g Substanz gaben 0,45 g CO_2 und 0,1635 g H_2O.
II. 0,6915 g Substanz gaben 0,2025 g Pt.
III. 0,5005 g Substanz gaben 0,1465 g Pt.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$(C_6H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$:
C	21,47	—	—	21,69 Proz.
H	3,16	—	—	3,02 „
Pt	—	29,28	29,27	29,34 „

Guvacingoldchlorid, $C_6H_9NO_2 . HCl . AuCl_3$, wird durch Fällung einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Guvacin mit Goldchlorid erhalten. Das aus heifser, sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisierte Doppelsalz bildet breite, flache Prismen, die nicht ganz scharf bei 194 bis 195° schmelzen.

0,5265 g Substanz gaben 0,223 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_9NO_2 . HCl . AuCl_3$:
Au 42,35	42,15 Proz.

Erhitzt man ein Gemenge von Guvacin mit überschüssigem Atzbaryt, so wird nur Ammoniak entwickelt. Die entweichenden Dämpfe wurden in Salzsäure aufgefangen, diese Lösung ward zur Trockne verdampft und das rückständige Salz mit absolutem Alkohol behandelt. Es wurde nur wenig einer gefärbten Substanz ausgezogen, das Salz selbst blieb ungelöst. Seine Verbindung mit Platinchlorid besafs die Eigenschaften des Platinsalmiaks und hinterliefs beim Glühen die berechnete Menge Platin.

0,552 g Salz gaben 0,242 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(NH_4Cl)_2 . PtCl_4$:
Pt	43,84	43,9 Proz.

Dieses Resultat läfst schliefsen, dafs im Guvacin, abweichend vom Arekaïdin, am Stickstoff keine Methylgruppe befindlich ist.

Bei der Destillation des Guvacins mit Zinkstaub entwichen nach Pyridinbasen riechende Dämpfe, die in Salzsäure aufgefangen wurden. Die Lösung wurde zur Entfernung von Spuren indifferenter Kohlenwasserstoffe mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Beseitigung durch Eindampfen konzentriert, dann mit überschüssiger Kalilauge versetzt und die freigemachte Base mit Äther ausgeschüttelt. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbliche, alkalisch reagierende Flüssigkeit, auf Wasser anfangs in öligen Tropfen schwimmend, dann aber in mehr Wasser sich klar lösend. Nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf wurde die Base in das Platindoppelsalz übergeführt, das in Alkohol unlöslich, in Wasser ziemlich leicht löslich war, beim Kochen der wässerigen Lösung aber unter Abscheidung einer schwer löslichen gelben Verbindung teilweise zersetzt wurde. Das Salz schmolz bei 195°. Leider war die zur Verfügung stehende Menge zu gering, um eine vollständige Analyse ausführen zu können, es wurde deshalb nur der Platingehalt bestimmt, nachdem die Verbindung zuvor bei 100° getrocknet war.

0,1795 g Salz gaben 0,0592 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C_6H_7N . HCl)_2 . PtCl_4$:
Pt	32,98	32,7 Proz.

Nach den Eigenschaften der freien Base und seines Platinsalzes, sowie nach dem Platingehalt des letzteren konnte hier kaum etwas anderes vorliegen als β-Pikolin, das aus dem Guvacin durch Abspaltung eines Moleküls Wasser und Hinwegnahme von einem Atom Sauerstoff entstanden war.

Nitrosoguvacin, $C_6H_8O_2N . NO$. Versetzt man eine konzentrierte, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von salzsaurem Guvacin mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so scheidet sich teils sofort, teils beim Erkalten ein in Nadeln krystallisierender Körper aus, der aus heifsem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und

auch in Äther löslich, sie enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 167 bis 168°. Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion und charakterisiert sich hierdurch als ein Nitrosamin. Dafs ein solches thatsächlich vorlag, und nicht etwa ein salpetrigsaures Salz, konnte auch dadurch erwiesen werden, dafs Jodkaliumstärkelösung auf Zusatz einer wässerigen Lösung der Verbindung und einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht gebläut wurde. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2633 g Substanz gaben 0,4429 g CO_2 und 0,135 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_8O_2N.NO$:
C	45,87	46,12 Proz.
H	5,69	5,13 „

Das Verhalten des Guvacins gegen salpetrige Säure beweist, dafs dasselbe eine sekundäre Base ist, am Stickstoff also ein vertretbares Wasserstoffatom enthält.

Wie bereits bei der Darstellung des Guvacins erwähnt wurde, bildet dasselbe bei der Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff keinen Methyläther, sondern wird einfach in das salzsaure Salz übergeführt. Durch dieses Verhalten unterscheidet es sich sehr wesentlich vom Arekaïdin, und man mufs daraus schliefsen, dafs es, abweichend von diesem, keine Karbonsäure ist, seine beiden Sauerstoffatome also nicht einer Karboxylgruppe angehören. Gleichwohl löst sich aber das Guvacin in alkoholischer Kalilauge, obwohl es für sich in Alkohol fast unlöslich ist. Da es keine Säure ist, läfst sich diese Verbindungsfähigkeit mit Kali nur durch die Annahme erklären, dafs das Guvacin den Charakter eines Phenols besitzt, und seine Sauerstoffatome, oder eines von diesen, in der Form von Hydroxyl vorhanden seien. Gestützt wird diese Vermutung durch die schon erwähnte Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Es war demnach zu versuchen, Säure- oder Alkoholradikale in das Guvacin einzuführen.

Acetylguvacin, $C_6H_8(C_2H_3O)NO_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Guvacin mit dem gleichen Gewichtsteile wasserfreien Natriumacetats und überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure versetzt und mit Kaliumwismutjodid gefällt. Der amorphe, zusammenklebende Niederschlag wurde ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die abfiltrierte Lösung durch Schütteln mit Silberkarbonat von

Jodwasserstoffsäure, dann wieder durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit. Die filtrierte Lösung enthielt nun das reine Acetylguvacin, das nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockne aus heifsem absoluten Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Verbindung krystallisiert wasserfrei in sechs- und achtseitigen Tafeln, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und reagiert stark sauer. Sie schmilzt bei 189 bis 190°.

Dafs hier ein Acetylderivat vorlag, und wie viel Acetylgruppen eingetreten waren, konnte durch die Analyse nicht erwiesen werden, da das Guvacin und seine Acetylverbindungen nahezu dieselbe prozentische Zusammensetzung besitzen. Nach der Rechnung enthalten:

	Guvacin:	Acetylguvacin:	Diacetylguvacin:
C	56,66	56,78	56,85 Proz.
H	7,1	6,52	6,17 „

Es wurde deshalb auf eine Analyse verzichtet und eine direkte Acetylbestimmung ausgeführt, indem die Substanz mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normalkalilauge längere Zeit gekocht und dann die nicht gebundene Kalilauge mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zurücktitriert wurde. Aus der Differenz ergab sich, wie viel Kalilauge zur Zersetzung der Verbindung verbraucht und an Essigsäure gebunden war.

0,252 g Substanz wurden mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge gekocht. Zur Neutralisation waren 34,2 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure erforderlich. 15,8 ccm Kalilauge waren demnach an Essigsäure gebunden, entsprechend 0,0677 g Acetyl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8NO_2.C_2H_3O$:	$C_6H_7NO_2(C_2H_3O)_2$:
Acetyl	26,82	25,43	40,75 Proz.

Obwohl der Versuch etwas zu viel Acetyl ergeben hatte, läfst das Resultat doch keinen Zweifel darüber, dafs nur eine Acetylgruppe vorhanden war. Damit war nun allerdings kein Aufschlufs über die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe gewonnen, denn ebenso gut konnte der Essigsäurerest für den Wasserstoff der NH-Gruppe eingetreten sein und dies war, den Eigenschaften der Verbindung nach zu urteilen, der wahrscheinlichere Fall. Enthielte das Guvacin eine Hydroxylgruppe, so hätte es, aller Wahrscheinlichkeit nach, bei dieser Reaktion zwei Acetyle aufnehmen müssen, doch fehlt es aber auch nicht an Beispielen, dafs hydroxylierte sekundäre Basen, entgegen der theoretischen Voraussetzung, nur ein Säureradikal einzuführen gestatten. Dasselbe konnte möglicherweise auch hier der Fall sein.

Methylguvacin, $C_6H_8O_2N.CH_3$. Bei dem Versuch, einen Methyläther des Guvacins darzustellen, war mit der Möglichkeit zu rechnen, dafs neben einer etwaigen Ätherbildung auch der Imidwasserstoff gegen Methyl ausgetauscht wurde. Um eine vollständige Methylierung zu erreichen, wurden deshalb die Versuchsbedingungen so gewählt, dafs die NH-Gruppe auf jeden Fall methyliert ward, aufserdem aber die Bedingungen zur Bildung des Methyläthers gegeben waren, so dafs, wenn das Guvacin eine Hydroxylgruppe enthielt, das Entstehen einer Dimethylverbindung zu erwarten war.

Auf 1 Molekül Guvacin wurden 2 Atome metallischen Natriums in absolutem Methylalkohol gelöst und 2 Moleküle methylschwefelsauren Kaliums angewandt und dieses mit Methylalkohol verdünnte Gemenge einige Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Die Reaktion verläuft nicht ganz glatt, es findet zugleich in geringem Mafse Zersetzung statt unter Bildung von Ammoniak, Pikolin und Trimethylamin, deren Menge mit steigender Temperatur zuzunehmen scheint. Andererseits aber fand sich noch unverändertes Guvacin vor, als sechs Stunden lang nur auf 100° erhitzt war. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach dem Verjagen des Methylalkohols auf dem Wasserbade und Filtrieren mit Kaliumwismutjodid gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde durch Schütteln mit frischgefälltem Silberkarbonat zersetzt, die Flüssigkeit filtriert und eingedampft. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wurde mit kaltem absoluten Alkohol, der eine amorphe Substanz aufnahm, gewaschen und die dabei ungelöst gebliebenen Krystalle aus 70proz. Weingeist umkrystallisiert.

Die erhaltene Verbindung bildete farblose, neutral reagierende Krystalle, die sich in Wasser und verdünntem Weingeist leicht lösten, in absolutem Alkohol bei Siedehitze sehr schwer, in der Kälte fast unlöslich waren. Bei 100° verloren sie Krystallwasser, schmolzen dann bei 214 bis 215° unter Aufschäumen und verkohlten in stärkerer Hitze.

Das Krystallwasser wurde durch Trocknen der Substanz bei 100° bestimmt.

0,2655 g Substanz verloren 0,0295 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$:
H_2O	11,1	11,31 Proz.

Die Analyse der wasserfreien Verbindung lieferte folgende Werte:

0,235 g Substanz gaben 0,513 g CO_2 und 0,171 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}NO_2$:
C	59,11	59,54 Proz.
H	8,05	7,81 „

Das Platinsalz bildete anscheinend oktaedrische Krystalle, die bei 210 bis 211° schmolzen. Das Salz enthielt kein Krystallwasser und gab bei einer Platinbestimmung folgendes Resultat:

0,4885 g Salz gaben 0,138 g Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C_7H_{11}NO_2, HCl)_2 . PtCl_4$:
Pt	28,25	28,16 Proz.

Das Golddoppelsalz bildete prismatische Krystalle, die bei 188 bis 189° schmolzen.

0,47 g Salz gaben 0,193 g Au.

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}NO_2 . HCl . AuCl_3$
Au	41,06	40,92 Proz.

Es kann nach den hier mitgeteilten Beobachtungen keinem Zweifel unterliegen, dafs das vorliegende Methylguvacin von der Zusammensetzung $C_7H_{11}NO_2$ identisch ist mit dem natürlich vorkommenden Arekaïn, dessen Beschreibung weiter unten folgt. Die geringfügigen, in den Einzelfällen nicht mehr als 1 bis 2° betragenden Abweichungen bei den beobachteten Schmelzpunkten können nicht ins Gewicht fallen und erklären sich daraus, dafs bei der kleinen Menge des zur Verfügung stehenden Materials eine sorgfältige Reinigung fast unmöglich war.

Da das Methylguvacin ebenso wie das natürliche Arekaïn beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° nicht verändert ward, konnte keine Methoxylgruppe vorhanden sein, sondern es mufste sich das Methyl dem Stickstoff angelagert haben.

Neben dem Arekaïn hatte sich aber, wenn auch in geringer Menge, noch ein anderer Körper derselben Zusammensetzung gebildet. Wie erwähnt, wurde ein Teil des Reaktionsproduktes von kaltem Alkohol gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung blieb ein amorpher Rückstand, leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, in seinen Eigenschaften also durchaus verschieden vom Arekaïn. Leider lag zu wenig dieser Substanz vor, um sie einer vollständigen Analyse unterwerfen zu können, es war nur eine Platinbestimmung des Platinsalzes ausführbar.

0,0905 g Salz gaben 0,0255 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$
Pt 28,17	28,16 Proz.

Die gefundene Zahl stimmte ebenfalls scharf für ein Monomethylguvacin, es konnte demnach in diesem Isomeren des Arekaïns kaum etwas anderes vorliegen als Guvacinmethyläther. Eine etwa gebildete Dimethylverbindung war nicht aufzufinden. Es mufs also wohl angenommen werden, dafs nur eine Methylgruppe in das Guvacin eintreten kann (ebenso wie nur eine Acetylgruppe), und zwar entweder für den Wasserstoff der NH-Gruppe, oder für den Wasserstoff eines Hydroxyls. Eine Erklärung hierfür wird weiter unten zu geben versucht werden. Ob das eine oder andere geschieht, scheint von den Versuchsbedingungen, namentlich von der innegehaltenen Temperatur, abzuhängen, doch konnten entscheidende Versuche wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

Es mag noch hinzugefügt werden, dafs die Überführung von Guvacin in Arekaïn durch Erhitzen des ersteren mit Jodmethyl nicht oder nur sehr mangelhaft gelang. Es steht diese Beobachtung im Einklang mit den Erfahrungen, welche Ladenburg[1] bei der Methylierung sekundärer Basen machte. Dagegen scheint der Wasserstoff der NH-Gruppe nach dem kürzlich mitgeteilten Verfahren von Ladenburg und Passon[2] (Kochen mit einem grofsen Überschufs von methylschwefelsaurem Kalium in wässeriger Lösung) gegen Methyl ausgetauscht zu werden.

Das beabsichtigte Studium des Verhaltens des Guvacins gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, zum Nachweis etwa vorhandener CO-Gruppen, mufste unterbleiben, da das vorhandene Material verbraucht war.

Arekaïn, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$.

Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 70proz. Weingeist bis zum Konstantbleiben des Schmelzpunktes gereinigte Arekaïn bildet farblose, luftbeständige Krystalle, leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in stärkerem und beinahe unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem absoluten Alkohol. Ebenso ist es unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 24 (1891), 1622.
[2] Ebenda 24 (1891), 1678.

reagiert neutral, durch eine Spur Eisenchlorid wird sie sehr schwach rötlich gefärbt. Bei 100° verliert das Arekaïn sein Krystallwasser, schmilzt unter Aufschäumen bei 213 bis 214° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

In seinen Eigenschaften ist es dem Guvacin und besonders dem isomeren Arekaïdin sehr ähnlich, unterscheidet sich von beiden aber schon durch den niedrigeren Schmelzpunkt, von ersterem aufserdem durch die gröfsere Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln und durch die unbedeutende Färbung mit Eisenchlorid. Es ist nach den Untersuchungen von Marmé ebenfalls völlig unwirksam.

Die Bestimmung des Krystallwassers durch Trocknen bei 100° ergab folgendes Resultat.

0,3172 g Substanz verloren 0,0382 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$:
H_2O	12,04	11,31 Proz.

Die Analyse des wasserfreien Alkaloids ergab folgende Zahlen:

I. 0,269 g Substanz gaben 0,586 g CO_2 und 0,2013 g H_2O.

II. 0,254 g Substanz gaben 22,3 ccm feuchten Stickstoffs bei 12° und 748 mm Barometerdruck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{11}NO_2$:
C	59,4	—	59,54 Proz.
H	8,29	—	7,81 „
N	—	10,2	9,95 „

Das Arekaïn verbindet sich mit Säuren zu sauer reagierenden, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, gut krystallisierenden Salzen. Das salzsaure Salz, aus Alkohol krystallisiert und bei 100° getrocknet, gab bei einer Chlorbestimmung folgendes Resultat.

0,2975 g Salz gaben 0,241 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}NO_2 . HCl$.
Cl	20,0	19,97 Proz.

Arekaïnplatinchlorid, $(C_7H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisiert auf Zusatz von Platinchlorid zu einer heifsen, konzentrierten Lösung von salzsaurem Arekaïn beim Erkalten in orangegelben Oktaëdern. Die Verbindung wurde aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Sie enthält kein Krystallwasser und schmilzt unter Aufschäumen bei 213 bis 214°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 0,4535 g Substanz gaben 0,406 g CO_2 und 0,148 g H_2O.
II. 0,5715 g Substanz gaben 21,2 ccm feuchten Stickstoffs bei 10° und 745 mm Barometerstand.
III. 0,5467 g Substanz gaben 0,1535 g Pt.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$(C_7H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.
C	24,41	—	—	24,28 Proz.
H	3,61	—	—	3,47 „
N	—	4,35	—	4,06 „
Pt	—	—	28,07	28,16 „

Arekaïngoldchlorid, $C_7H_{11}NO_2 . HCl . AuCl_3$. Beim Vermischen konzentrierter wässeriger Lösungen von salzsaurem Arekaïn und Goldchlorid scheidet sich das Doppelsalz in Prismen aus, die aus heifser, sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurden. Das Salz schmilzt bei 186 bis 187°.

0,4943 g Salz gaben 0,2025 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2 . HCl, AuCl_3$:
Au 40,97	40,92 Proz.

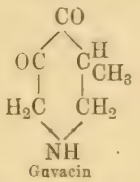
Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Arekaïns gestattete nicht, es eingehender zu studieren, sondern erlaubte nur noch einige Reaktionen auszuführen, welche aber hinreichten, seine Identität mit dem n-Methylguvacin zu bestätigen, und deren Verlauf vollständig im Einklang mit dieser Auffassung stand.

Bei der Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff wurde es nicht in einen Methyläther, sondern nur in das salzsaure Salz übergeführt. Jodwasserstoffsäure (von 1,7 spez. Gew.) war bei 160° ohne Einwirkung auf Arekaïn, ebenso wurde es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat nicht verändert. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 260° wird Chlormethyl abgespalten. Erhitzt man es mit Wasser auf 240°, so erleidet es völlige Zersetzung. Der stark alkalisch reagierende Rohrinhalt enthielt ein Gemenge von Basen, zum Teil von pyridinartigem Geruch, deren Trennung vermittelst der Goldsalze versucht wurde, aber nicht in befriedigender Weise gelang. Es konnte mit Sicherheit nur festgestellt werden, dafs sich unter diesen Basen auch Trimethylamin befand, das durch sein Goldsalz identifiziert wurde.

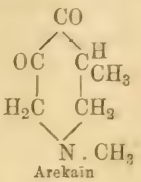
0,237 g Salz gaben 0,1165 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $(CH_3)_3N . HCl, AuCl_3$:
Au 49,15	49,33 Proz.

Konstitution des Guvacins und Arekaïns. Die auf den vorhergehenden Blättern besprochenen Eigenschaften und Reaktionen des Guvacins und Arekaïns genügen zwar streng genommen noch nicht zur Aufstellung fest begründeter, in allen Einzelheiten zweifellos bewiesener Konstitutionsformeln. Immerhin hat die Untersuchung aber so viel thatsächliches Material ergeben, dafs die Konstitution der Basen bis auf wenige untergeordnete Punkte, die sich leider wegen Mangel an Material nicht erledigen liefsen, als erschlossen angesehen werden darf. Drückt man die Zusammensetzung folgendermafsen aus:



Guvacin



Arekain

so wird durch diese Formeln allen Beobachtungen in befriedigender Weise Rechnung getragen.

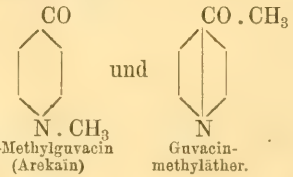
Die einfache Beziehung, in der das Arekaïn zum Guvacin steht, ist ohne weiteres ersichtlich. Der Imidwasserstoff des letzteren ist im Arekaïn durch Methyl ersetzt.

Die Bildung von β-Pikolin bei der Reduktion des Guvacins mit Zinkstaub ist nach der obigen Formel leicht verständlich. Das Alkaloid erscheint zwar als ein Abkömmling des Piperidins, aber selbstverständlich kann weder dieses noch ein Methylpiperidin entstehen, weil es an Wasserstoff fehlt.

Die Annahme, dafs im Arekaïn der Stickstoff einerseits mit einer Methylgruppe, andererseits mit zwei CH_2-Gruppen bereits in Verbindung steht, macht die Bildung von Trimethylamin bei einer Sprengung des Ringes erklärlich. Dies würde weniger der Fall sein, wenn man annehmen wollte, dafs eine CO-Gruppe anstatt einer CH_2-Gruppe sich in α-Stellung zum Stickstoff befände.

Wenn man das Guvacin, wie es in obiger Formel geschehen ist, als ein Piperidon auffafst, mit einer in γ-(para-) Stellung befindlichen Karbonylgruppe, so läfst sich in einfacher Weise erklären, dafs es gewisse Phenolreaktionen zeigt. Ebenso wie beim γ-Pyridon ist es nämlich auch hier denkbar, dafs der am Stickstoff befindliche Wasserstoff eine gewisse Beweglichkeit innerhalb des Moleküls besitzt und unter Entstehung einer Diagonalbindung zwischen dem Stickstoff

und dem γ-Kohlenstoff an letzteren treten kann. Es könnte auf diese Weise das Guvacin durch Umlagerung in den tautomeren Körper übergehen, der als echtes Phenol auch Reaktionen eines solchen zeigen müfste. Diese Annahme würde es erklären, dafs in das Guvacin nur eine Methylgruppe eintreten kann, trotzdem aber zwei isomere Körper entstehen können, nämlich:



n-Methylguvacin (Arekaïn) — Guvacinmethyläther.

Das Arekaïn zeigt keine Phenolreaktionen mehr, läfst sich auch nicht acetylieren, beides steht im Einklang mit der angenommenen Konstitution.

Eine solche intramolekulare Wanderung des Imidwasserstoffs ist aber nur denkbar, wenn eine CO-Gruppe sich in γ- oder α-Stellung zum Stickstoff befindet. Da letzteres aus dem oben angeführten Grunde wenig wahrscheinlich ist, so bleibt nur die γ-Stellung übrig. Die zweite, nicht in Wechselwirkung mit der Imidgruppe tretende CO-Gruppe müfste sich dann in β-Stellung befinden.

Es kann gegen die angenommene Konstitution der Einwand erhoben werden, dafs die Anwesenheit von CO-Gruppen nicht bewiesen ist, dafs der Sauerstoff auch in anderer Weise gebunden sein kann, etwa derart, dafs je ein Sauerstoffatom (oder auch nur eines der beiden) zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome vertritt. Diese Möglichkeit mufs zugegeben werden, hat aber keine gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich als die im vorhergehenden vertretene Anschauung, welche vorläufig als die einfachere den Vorzug verdienen dürfte.

Bei der Darstellung der Alkaloide wurde erwähnt, dafs bei der Reinigung des Guvacins etwas niedriger, bei 265 bis 270° schmelzende Krystallisationen erhalten wurden, aus denen aber, weil zu wenig Substanz vorlag, ein konstant schmelzender Körper nicht herauszukrystallisieren war. Anfangs wurde geglaubt, dafs hier nur unreines Guvacin vorliegen möchte, da das daraus dargestellte Platinsalz den entsprechenden Wasser- und Platingehalt besafs. Es wurden nämlich 10,15 Proz. Krystallwasser und 29,42 Proz. Platin (des bei 100° getrockneten Salzes) gefunden, während die Rechnung für Guvacinplatinchlorid 9,78 Proz. Wasser und 29,34 Proz. Platin erfordert.

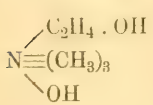
Als aber dieser Körper in derselben Weise, wie beim Guvacin angegeben ist, der Methylierung unterworfen wurde, stellte es sich heraus, dafs neben Guvacin hier noch etwas anderes vorliegen mufste. Die methylierte Base war gröfstenteils in absolutem Alkohol löslich und gab ein selbst in siedendem Wasser sehr schwer lösliches Platinsalz, das bei 110° getrocknet 27,22 Proz. Platin enthielt. Diese Zahl stimmt für ein Dimethylguvacin, dessen Platinsalz 27,06 Proz. Platin enthalten müfste. Schon durch seine Schwerlöslichkeit unterscheidet sich dieses Salz von denen, welche aus dem methylierten reinen Guvacin zu gewinnen waren, das aufserdem nur Monomethylverbindungen liefert. Es mufste also in dem bei 265 bis 270° schmelzenden Basengemenge neben Guvacin noch ein anderes Alkaloid stecken, das zwar dieselbe Zusammensetzung wie dieses zu besitzen scheint, sich aber von ihm durch die Fähigkeit, zwei Wasserstoffatome gegen Methyl auszutauschen, bestimmt unterscheidet. Nähere Angaben über diese Base, die bislang noch nicht in völlig reinem Zustande zu gewinnen war, können zur Zeit nicht gemacht werden.

Die mitgeteilte Untersuchung hat als Resultat ergeben, dafs die Arekanufs folgende Alkaloide enthält:

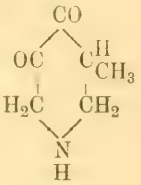
Cholin $C_5H_{15}NO_2$,
Guvacin $C_6H_9NO_2$,
Arekaïn $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$,
Arekaïdin $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$,
Arekolin $C_8H_{13}NO_2$.

Als sechstes reiht sich diesen das zuletzt erwähnte, dem Guvacin ähnliche Alkaloid an, für das keine Benennung vorgeschlagen wird, weil seine Kenntnis noch zu lückenhaft ist. Nur das Arekolin ist

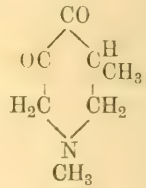
physiologisch wirksam, die übrigen Alkaloide sind an der Wirkung der Arecanufs nicht beteiligt. An das Arekolin schliefst sich das künstlich dargestellte, gleichfalls physiologisch wirksame Homarekolin, $C_9H_{15}NO_2$, an. Die Konstitution der Alkaloide wird durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht, deren Richtigkeit beim Arekaïdin und Arekolin durch die Synthese bewiesen ist.



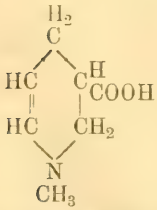
Cholin



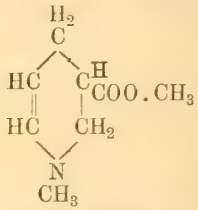
Guvacin



Arekaïn
(n-Methylguvacin)

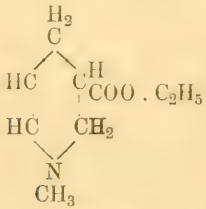


Arekaïdin
(Methyltetrahydronikotinsäure)

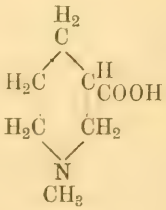


Arekolin
(Methyläther der Methyltetrahydronikotinsäure)

Ferner sind folgende Verbindungen aus dem Arekaïdin dargestellt und können auch synthetisch erhalten werden:



Homarekolin
(Äthyläther der Methyltetrahydronikotinsäure)



Dihydroarekaïdin
(Methyl-β-Piperidinkarbonsäure oder Methylnipekotinsäure)

Es ist leicht möglich, dafs hiermit die Reihe der Arekabasen noch nicht erschöpft ist, und dafs bei Verarbeitung sehr grofser Mengen Rohmaterials noch weitere Alkaloide aufgefunden werden. Die erforderlichen Vorarbeiten werden sich aber nur im Fabrikbetriebe ausführen lassen. Eine Fortsetzung der Untersuchung mit ausreichendem Material würde zweifellos noch manches interessante Resultat ergeben und neben

einer Förderung unserer Kenntnis der natürlichen Alkaloide zugleich noch weitere Beiträge zur Chemie der Pyridinkörper zu liefern im stande sein.

Über die Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natron.

Von W. Spring und Ed. Bourgeois.

(Eingegangen den 8. XII. 1891.)

In einer vor einigen Jahren veröffentlichten Arbeit über die Bildung von Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure[1] legten wir die Beobachtung nieder, dafs gewisse oxydierende Körper (MnO_2, Fe_2O_3, Ni_2O_3) ein verschiedenes Verhalten dem schwefligsauren Anhydrid gegenüber besitzen, je nachdem sich jenes Anhydrid als solches, in wässeriger Lösung, oder als Hydrat befindet: als Anhydrid bildet SO_2 hauptsächlich Schwefelsäure, als Hydrat dagegen Dithionsäure.

Wir sprachen damals die Meinung aus, dafs Körper, wie das Jod z. B., welche unter den gewöhnlichen Bedingungen mit der schwefligen Säure und deren Salzen keine Dithionsäure bilden, diese Säure vielleicht liefern würden, wenn die Reaktion bei gemäfsigter Oxydation durchgeführt wäre.

Als nun die Herren Sokolow und Mulschewski bekanntmachten,[2] dafs es ihnen gelungen war, bei der Einwirkung von genügend verdünnten Jodlösungen auf saures schwefligsaures Natron, Dithionsäure zu erhalten, wiederholten wir die Versuche betreffender Forscher unter den verschiedensten Bedingungen. Es gelang uns aber nie, eine Spur Dithionsäure nachweisen zu können, selbst wenn die Lösungen auf das äufserste verdünnt wurden.

Unsere Beobachtung wurde allgemein als richtig anerkannt und in den Lehrbüchern für Chemie aufgenommen.

Dennoch betrachtete Herr Professor Otto die Frage nicht als erledigt und wünschte, zur Erläuterung derselben, eine Kontrolle von unbeteiligter

---

[1] Bull. de la Soc. chim. de Paris t. XLVI, p. 151, 1886.

[2] Ber. der chem. Ges. XIV, 2058 (1881).

Seite. Er liefs dementsprechend die Versuche der Herren Sokolow und Mulschewski in seinem Laboratorium durch Herrn A. Holst wiederholen.[1]

Die Versuche wurden mittels 2 bis 10 Proz. haltigen Jods in Jodnatriumlösungen, also ziemlich konzentriert, und 1 bis 3 Proz. haltiger saurer schwefligsaurer Natronlösungen angestellt. Herr Otto giebt an, in jedem dieser Versuche ca. 20 Proz. der theoretischen Menge dithionsaures Natron erhalten zu haben.

Jene Resultate waren sehr auffallend, um so mehr, da die Ausbeute an dithionsaurem Natron unabhängig von der Verdünnung der angewandten Lösungen sein sollte.

Es blieb uns natürlich nichts übrig, als die Arbeit des Herrn Otto zu wiederholen, damit der Beweis geliefert werden konnte, ob durch unsere früher gemachten Versuche sich etwa ein Irrtum in die Wissenschaft eingeschlichen hat.

Um zu einer doppelten Kontrolle zu gelangen, arbeiteten wir unabhängig von einander: Herr Bourgeois mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Professor Krafft in dessen Laboratorium in Heidelberg, Herr Spring in Lüttich.

Die Versuche des Herrn Otto wurden mit der peinlichsten Genauigkeit wiederholt, die reinsten Produkte in Arbeit genommen und nie, weder in Heidelberg, noch in Lüttich, hat man die Bildung von dithionsaurem Natron beobachten können.

Eine Beschreibung unserer Versuche ist wohl überflüssig, da wir exakt nach den Vorschriften des Herrn Otto gearbeitet haben.

Es wurde dennoch ein letzter, wohl entscheidender, Versuch angestellt; folgende Reaktionen wurden dabei ins Auge gefafst: wenn das Jod nur Dithionsäure bilden würde, so müfste man folgende Gleichung

$$2\,NaHSO_3 + J_2 = Na_2S_2O_6 + 2\,HJ$$

aufstellen.

Giebt dagegen die Oxydation durch Jod nur Sulfat, so beansprucht die Umwandlung des sauren schwefligsauren Salzes die doppelte Menge Jod:

$$2\,NaHSO_3 + 2J_2 + 2\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 4\,HJ.$$

Der Versuch läfst sich sehr bequem mittels der volumetrischen Analyse anstellen, da die Menge des verbrauchten Jods mit Hilfe einer titrierten Lösung sehr genau bestimmt werden kann. Dieser einfache

[1] Archiv d. Pharm. Bd. 29, Heft 3, 1891.

Versuch wurde öfters wiederholt; auch wurde mit Lösungen verschiedener Konzentration gearbeitet.

Da nun Herr Otto angiebt 20 Proz. Dithionsäure erhalten zu haben, so ist wohl die Möglichkeit, eine Ungenauigkeit der Resultate den, der Methode anhaftenden, Beobachtungsfehlern zuschreiben zu müssen, ganz ausgeschlossen.

Das Ergebnis war, dafs mit Lösungen der verschiedensten Konzentrationen und mit immer wechselnder Temperatur die Menge des verbrauchten Jods stets derjenigen gleich kam, welche notwendig ist, um das saure schwefligsaure Salz vollständig in Sulfat umzuwandeln. Es wurde auch nicht die geringste Spur eines dithionsauren Salzes erhalten.

Es scheint uns überflüssig, die den Versuchen entsprechenden Zahlen wiederzugeben: zunächst, weil dieselben einige Seiten in Anspruch nehmen würden und wohl dementsprechend der Gegenstand nicht für wichtig genug betrachtet werden kann; zweitens, weil wir der Meinung sind, dafs schon genügende Zahlen in der chemischen Litteratur vorhanden sind, welche für die Richtigkeit unserer Resultate sprechen.

Seit vielen Jahren schon hat sich in der Chemie eine analytische Methode eingebürgert, welche darauf beruht, dafs die schwefligsauren Salze sich zu schwefelsauren Salzen oxydieren lassen, ohne dafs sich dabei dithionsaures Salz bildet. Fordos und Gélis[1] beweisen in ihrer Abhandlung über die Bestimmung der sauren schwefligsauren Salze mittels Jod, dafs sich jene Salze stets vollständig in schwefelsaure Salze verwandeln.

In der berühmten Abhandlung von Bunsen[2] empfiehlt dieser Forscher die Anwendung von Jod in Jodkaliumlösung zur volumetrischen Bestimmung der schwefligen Säure oder der schwefligsauren Salze, sich darauf stützend, dafs jene Substanzen vollständig zu Schwefelsäure resp. deren Salzen oxydiert werden.

Erwähnen wir noch die Untersuchungen von Péan de St. Gilles[3] über die Oxydation verschiedener Arsen- und Schwefelverbindungen, die zu den Resultaten führten, dafs nur die unterschwefligsauren Salze weniger Jod, als zu ihrer vollständigen Umwandlung zu schwefelsauren Salzen notwendig ist, verbrauchen. Ebenso empfiehlt H. Rose in seinem

[1] Annales de chim. et de Phys. (3) t. IX. p. 105 bis 110, 1843.
[2] Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVI, p. 257, 1853.
[3] Annales de chim. et de Phys. (3) LVII. p. 221, 1859.

Lehrbuch der analytischen Chemie[1] Jod an Stelle des Chlors bei der Oxydation der schwefligsauren Salze zu Sulfaten anzuwenden.

Wie nun Herr Otto zu seinen Resultaten gelangen konnte, ist uns ganz unklar. Wir erlauben uns deshalb an ihn die Bitte zu richten, seine Versuche wiederholen und die erhaltenen Resultate veröffentlichen zu wollen, damit die chemische Welt womöglich bald erfahren kann, ob sie den Arbeiten von Bunsen, Fordos und Gélis, Péan de St. Gilles und Rose über den betreffenden Gegenstand noch Zutrauen schenken darf.

Lüttich, Universität (chem. Institut), Nov. 1891.

[1] Edition française de 1862, p. 278, 279.

Verzeichnis

über Band 229 des Archivs der Pharmacie (3. Reihe Band 29).

Jahrgang 1891.

I. Autorenverzeichnis.

A.

Autenrieth, W. und Hinsberg, O., Zur Kenntnis des Phenacetins und über m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin 456.

B.

Beckurts, H. und Nehring, P., Bestandteile der Angosturarinde (Rinde von Cusparia trifoliata Engler) 591.
Boettinger, C., Einige Abkömmlinge des Tannins 439.
Bourgeois, E., siehe Spring, W. und Bourgeois, E.
Bronnert, E., siehe Gerock, J. E. und Bronnert, E.
Bülow, K., siehe Polstorff, K. und Bülow, K.

D.

Drewes, D., siehe Otto, R. und Drewes, D.

E.

Eckart, U., Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöles 355.

F.

Flückiger, F. A., Abstammung der Aloë 121.

G.

Gaze, R., Über einige propionsaure Salze 486, 489.
Gerock, J. E. und Bronnert, E., Anatomie des Stammes von Strychnos Ignatii 565.

H.

Hinsberg, O., siehe Autenrieth, W. und Hinsberg, O.
Holst, A., siehe Otto, R. und Holst, A.

J.

Jahns, E., Alkaloide des Arecanus 669.

K.

Kinzel, W., Oxydationsprodukte des Paraphenetidins 329.
Kresling, K., Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von Pinus sylvestris 389, 409.
Kubel, W., Prüfung des Karlsbader Salzes 588.
Kürsten, R., Bestandteile von Rhizoma Podophylli 229.
— Rhizoma Pannae (Aspidium athamanticum, Kunze) 258.
Kwasnik, W., Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink 310.

Quasnik, W., Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcadmium 569.
— Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Metallsalze 573.
— siehe Thümmel, K. und Kwasnik, W.

L.

Laves, E., Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung 448.
Liechti, P. R., Studien über die Fruchtschalen der Garciania Mangostana 426.

M.

Merck, E., Pseudokodeïn, ein neues Kodeïnderivat 161.
— Neue Alkaloide aus Sabadillsamen 164.
— Rohrzucker aus der Ipecacuanhawurzel 169.

N.

Nehring, P., siehe Beckurts, H. und Nehring, P.

O.

Opitz, E., Fett und ätherisches Öl der Sabadillsamen 265.
— Fett aus Amanita pantherina und Boletus luridus 290.
Oswald, F., Bestandteile der Früchte des Sternanis 84.
Otto, R., Bildung von Dithionsäure aus primärem Natriumsulfit mittels Jod 171.
— Krystallform des Methylacetanilids (sog. Exalgin) 178.
— und Drewes, D., Doppelsalz aus Jodmagnesium und Jodblei 179.
— — Doppelsalz aus Brommagnesium und Bromblei 585.
— und Holst, A., Morphinkarbonsäureester 618.

P.

Pfaff, F., Giftige Bestandteile des Timbós, eines brasilianischen Fischgiftes 31.
Pieszczek, E., Nachweis von Zinn, Antimon und Arsen im Gange der qualitativen Analyse 667.
Plugge, P. C., J. v. d. Moer's Untersuchung über Cytisin und über die Identität von Ulexin und Cytisin 48.
— Andromedotoxinhaltige Ericaceen 552.
— Giftiger Honig von Rhododendron ponticum 554.
— Reaktion auf Ceriumoxyduloxyd 558.
— Alkaloid von Sophora tomentosa 561.
Polstorff, K. und Bülow, K., Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe 292.

R.

Raupenstrauch, G. A., Lysol 197.
Rüdel, C., Berberisalkaloide 631.

S.

Salzer, Th., Alkalicitrate 547.
— Zur Krystallwasserfrage 629.
Schilling, A. J., Falsche ostindische Ipecacuanha 581.
Schmidt, E., Notiz über Angelicasäure 68.
— Über das Cholin 467.
— siehe Oswald, Rüdel, Schütte, Siebert, Taege, Zölffel.
Schütte, W., Beiträge zur Kenntnis der Solanaceenalkaloide 492.
Semmler, F. W., Schwefelhaltige ätherische Öle (Asa foetida-Öl) 1.
Seubert, K., Basische Zinksulfite und deren Bestimmung in Verbandstoffen 316.
Siebert, C., Lupanin, das Alkaloid der blauen Lupine 531.
Solereder, H., Beiträge zur Kenntnis neuer Drogen (Swietenia humilis Zucc.) 249.
Spring, W., und Bourgeois, E., Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natrium 707.

T.

Taege, C., Über Metanitrocumarin 71.
Thümmel, K. und Kwasnik, W., Untersuchung des fetten Öles von Schleichera trijuga Willd. (Makassaröl) 182.

W.

Wallach, O., Terpene der Massoyrinde 116.

Z.

Zölffel, G., Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen 123.

II. Sachverzeichnis.

A.

Abstammung der Aloe 121.
Acetonberberin 649, 661.
Acetylbestimmungsmethode 149.
Acetylguvacin 696.
Acetylnitrosalicylaldehyd 81.
Acetylpodophylloquercetin 244.
Ätherische Öle, schwefelhaltige 1.
Ätherisches Öl der Angosturarinde 612.
— — des Sternanis 86.
m-Äthoxyldiacetyl-o-Phenylendiamin 465.
m-Äthoxyldibenzolsulfon-diäthyl-o-Phenylendiamin 466.
m-Äthoxyldibenzolsulfon-o-Phenylendiamin 466.
m-Äthoxyldibenzoyl-o-Phenylendiamin 465.
m-Äthoxyl-Dioxychinoxalin 463.
m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin 460. Sulfat 462. Oxalat 463.
Äthylalkohol aus Rosenöl 359.
Algarobilla, Gerbstoffe derselben 123.
Alkalicitrate 547. Monokaliumcitrat 547. Dikaliumcitrat 548. Trikaliumcitrat 549. Mononatriumcitrat 549. Dinatriumcitrat 550. Trinatriumcitrate 550.
Alkaloid der blauen Lupine 531.
— von Sophora tomentosa 561.
Alkaloide, neue, aus Sabadillsamen 164.
— der Solanaceen 492.
— der Atropa Belladonna 492, 498.
— des Stechapfelsamens 516.
— von Scopolia atropoïdes 519.
— von Solanum tuberosum 520.
Alkaloide von Lycium barbarum 526.
— von Solanum nigrum 527.
— von Nicotiana tabacum 528.
— von Anisodus luridus 529.
— von Berberis aquifolium und Berberis vulgaris 631.
Alkaloide der Angosturarinde 591.
Alkaloide der Arecanuſs 669. Darstellung 672. Cholin 675. Arekolin 676. Hydrobromid desselben 677. Hydrochlorid 677. Arekolingoldchlorid 678. Arekolinplatinchlorid 678. Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure 678, gegen Basen 679. Arekaïdin 679. Arekaïdinplatinchlorid 681. Arekaïdingoldchlorid 681. Arekaïdinmethyläther (Arekolin) 681. Arekaïdinäthyläther (Homoarekolin) 682. Homoarekolinhydrochlorid 682. Homoarekolingoldchlorid 682. Homoarekolinplatinchlorid 682. Spaltungsversuche mit Arekaïdin 684. Oxydationsversuche 685. Dihydroarekaïdin 686. Dihydroarekaïdinplatinchlorid 687. Dihydroarekaïdingoldchlorid 687. Dihydroarekaïdinmethyläther (Dihydroarekolin) 688. Hydrobromat und Hydrochlorat desselben 688. Konstitution und Synthese des Arekaïdins, Dihydroarekaïdins und Arekolins 688. Methylhexahydronikotinsäure 691. Methyltetrahydronikotinsäure 691. Identität derselben mit Arekaïdin 691. Guvacin 693. Salzsaures Guvacin 693. Schwefelsaures Guvacin 693. Guvacinplatinchlorid 693. Guvacingoldchlorid 694. Destillation des Guvacins mit Ätzbaryt 694. mit Zinkstaub 695. β-Pikolin 695.

Nitrosoguvacin 695. Acetylguvacin 696. Methylguvacin 698. Methylguvacinplatinchlorid 699. Methylguvacingoldchlorid 699. Identität des Methylguvacins mit Arekaïn 699. Guvacinmethyläther 700. Arekaïn 700. Hydrochlorid 701. Arekaïnplatinchlorid 701. Arekaïngoldchlorid 702. Konstitution des Guvacins und Arekaïns 703. Dimethylguvacin (?) 705. Unbestimmte Arecanufsbase 705.

Aloe, Abstammung 121.
Amanita pantherina, Fett desselben 290.
Ameisensäure aus Makassaröl 187.
Amidokumarin, Meta 75. Platindoppelsalz 76.
p-Amidophenetol, siehe Paraphenetidin.
p-Amidophenoläthyläther, siehe Paraphenetidin.
Ammoniak, Einwirkung auf Chlorzink 310.
— Einwirkung auf Chlorcadmium 569.
Anatomie des Stammes von Strychnos Ignatii 565.
Andromedotoxinhaltige Ericaceen 552.
Angelicasäure 68.
Angosturarinde, Rinde von Cusparia trifoliata Engler. Bestandteile 591. Alkaloide der Angosturarinde 593. Galipin 597. Salzsaures Galipin 599. Hydrobromid 600. Saures Sulfat 600. Galipinplatinchlorid 600. Galipingoldchlorid 601. Galipinmethyljodid 601. Galipidin 602. Hydrochlorid 603. Hydrobromid 603. Galipidingoldchlorid 604. Galipidinplatinchlorid 604. Galipidinmethyljodid 604. Kusparin 605. Salzsaures Kusparin 606. Bromwasserstoffsaures Kusparin 607. Schwefelsaures Kusparin 607. Kusparingoldchlorid 607. Kusparinplatinchlorid 608. Kusparinmethyljodid 608. Kusparidin 608. Salzsaures Kusparidin 610. Hydrobromid 610. Sulfat 611. Kusparidingoldchlorid 611. Kusparidinplatinchlorid 611. Kusparidinmethyljodid 612. Ätherisches Öl der Angosturarinde (Angosturarindenöl) 612. Bitterstoff der Angosturarinde (Angosturin) 614. Glykosid der Angosturarinde 615.
Angosturarindenöl 612.
Angosturin 614.
Anhydrotimboin 40. Bromderivat 45.
Anisodus luridus, Alkaloide 529.
Anissäure 88.
Antimon, Nachweis 667.
Antimonsulfid, Trennung von Quecksilbersulfid 305.
Arachin aus Makassarsamen 194.
Arachinsäure aus Makassaröl 188.
Arekanufs, Alkaloide derselben 669. Unbestimmte Base daraus 705.
Arekaïdin (Methyltetrahydronikotinsäure) 679. Siehe Alkaloide der Arecanufs.
Arekaïdinäthyläther (Homoarekolin) 682.
Arekaïdinmethyläther (Arekolin) 681.
Arekaïn (Methylguvacin) 698, 700. Siehe Alkaloide der Arecanufs.
Arekolin (Arekaïdinmethyläther) 676. Siehe Alkaloide der Arecanufs.
Arsen, Nachweis 667.
Arsengruppe, Trennung der Sulfide von Quecksilbersulfid 292.
Arsensulfid, Trennung von Quecksilbersulfid 303.
Asafoetidaöl 1. Untersuchung und Eigenschaften des Rohöles 4. Ferulen, Terpen des Asa foetidaöles 11. Isoferulentetrabromid 13. Ferulendibromid 14. Sesquiterpen 17. Hydrochlorid desselben 19. Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$ aus dem Asafoetidaöl 19. Disulfid $C_7H_{14}S_2$ 22. Reduktion desselben mittels Zinkstaub 24. Disulfid $C_{11}H_{20}SO_2$ 27. Sonstige Bestandteile 29.
Aspidium athamanticum, Kunze 258.
Atropa Belladonna, Alkaloide 498.
— — var. lutea, Alkaloide 514.
Atropin aus Hyoscyamin, Einflufs der Darstellungsmethoden auf die Umwandlung 494.
p-Azophenetol 345.
p-Azooxyphenetol 348.

B.

Base, unbestimmte aus Arecanufs 705.
Baryum, propionsaures, 487.
Baryumsuperoxyd, Einwirkung auf Metallsalze 573.
Benzaldehyd aus Samen von Schleichera trijuga 195.
Benzoylpodophylloquercetin 246.
Berbamin, siehe Berberisalkaloide.
Berberin, siehe Berberisalkaloide.
Berberisalkaloide 631. Alkaloide der Wurzel von Berberis aquifolium 633. Oxyakanthin 636. Oxyakanthinsulfat 639. Oxyakanthinhydrochlorid 640. Oxyakanthinplatinchlorid 641. Oxyakanthingoldchlorid 642. Berbamin 643. Sulfat desselben 645. Berbaminplatinchlorid 646. Berbamingoldchlorid 647. Berberin 648. Acetonberberin 649. Saures Berberinsulfat 649. Berberinnitrat 650. Berberinplatinchlorid 650. Alkaloide der Wurzel von Berberis vulgaris 651. Oxyakanthin 652. Oxyakanthinsulfat 654. Oxyakanthinhydrochlorid 655. Oxyakanthingoldchlorid 656. Oxyakanthinplatinchlorid 657. Berbamin 658. Berbaminplatinchlorid 660. Berberin 661. Acetonberberin 661. Saures Berberinsulfat 662. Berberinnitrat 662. Berberinhydrochlorid 663. Berberinplatinchlorid 664. Hydroberberin 665.
Berberis aquifolium, Alkaloide 633.
— vulgaris, Alkaloide 651.
Bestandteile, giftige, des Timbós 31. Timboin 35. Anhydrotimboin 40. Bromderivat desselben 45. Toxisch wirkendes Öl (Timbol) 46.
— der Früchte des Sternanis 84. Siehe Sternanis.
— von Rhizoma Podophylli 220. Podophyllotoxin, Darstellung 221, 223, 226. Reinigung 224, 226. Eigenschaften 227. Oxydation 230. Überführung in Pikropodophyllin 237. Pikropodophyllin, Darstellung 222, 236. Unterschiede vom Podophyllotoxin 238. Pikropodophyllinsäure, Darstellung 222, 239. Podophyllinsäure 223. Podophyllquercetin, Darstellung 223, 241. Podophyllsäure 232. Podophyllsaures Kupfer 234. Eigenschaften 241. Acetylderivat 244. Benzoylpodophylloquercetin 246. Methylpodophylloquercetin 247.
Bestandteile der Angosturarinde, Rinde von Cusparia trifoliata Engler 591.
Betaïn aus Solanum tuberosum 523.
Bitterstoff der Angosturarinde (Angosturin) 614.
Blausäure aus Makassaröl 187. Aus Samen von Schleichera trijuga 191.
Blei, propionsaures 491.
Bleisulfid, Trennung von Quecksilbersulfid 295.
Blütenstaub von Pinus sylvestris, Chemie desselben 389. Anorganische Bestandteile 391. Feuchtigkeit 391. Asche 392. Organische Bestandteile 393. Fette und wachsartige Bestandteile 396 In Petroläther leichtlösliches Fett 397. Ölsäure des ätherlöslichen Bleisalzes 399. Feste Fettsäuren 401. Wachs 402. Unverseifbare Bestandteile 404. Cholesterin 404. Myricylalkohol 406. Durch Äther extrahiertes Fett 406. Cholin 407. Quantitative Analyse des Fetts 408. Lecithin 409. Kohlehydrate 411. Rohrzucker 412. Stärke 412. Cellulose 414. Pflanzenschleim 414. Organische Säuren 415. Stickstoffhaltige Bestandteile 416. Eiweifskörper 416. Xanthin 422. Guanin 423. Hypoxanthin 423. Vernin 424.
Boletus luridus, Fett desselben 290.
Bromblei, Doppelsalz mit Brommagnesium 585.
Brommagnesium, Doppelsalz mit Bromblei 585.

C.

Cadmium, propionsaures 489.
Cadmiumsulfid, Trennung vom Quecksilbersulfid 299.
Calcium, propionsaures 486.
Capronsäure 93.

Ceriumoxyduloxyd, Reaktion auf dasselbe 558.
Chlorcadmium, Verhalten gegen Ammoniak 569.
Chlorcadmiumammon 571.
Chlorzink, Verhalten gegen Ammoniak 310.
Chlorzinkammon 313.
Cholesterin aus Sternanis 101.
— aus Pinuspollen 404.
Cholin aus Pinuspollen 407.
— 467. Darstellung 468. Platindoppelsalz 469, 471. Verhalten des Cholinplatinchlorids gegen Salzsäure 472. Verhalten des milchsauren Cholins beim Erhitzen 473. Laktocholin 473. Verhalten des freien Cholins 479. Verhalten des Cholinhydrochlorids bei Gegenwart von Mikroorganismen 481. Versuchte Darstellung aus Solanum tuberosum 525.
— aus Arecanüssen 675.
Cholinplatinchlorid, Schmelzpunkt 469.
Cholingoldchlorid, Schmelzpunkt 476.
Cusparia trifoliata, Engler. Bestandteile der Rinde 591.
Cytisin 48. Vorkommen 49. Darstellung 52. Eigenschaften 55. Löslichkeit 56. Drehungsvermögen 57. Reaktionen 57. Analysen 59. Platinsalz 60. Goldsalz 60. Molekulargewicht 61. Nitrat 61. Quantitative Bestimmung 62. Nachweis 62. Wirkung 63. Identität mit Ulexin 65. Vermutliches Vorkommen in Sophora tomentosa 561.

D.

Dibrom-Metanitrocumarin 78.
Digallussäureglykosid 159.
Dihydroarekaïdin (Methyl-β-Piperidinkarbonsäure) 686.
Dihydroarekaïdinmethyläther (Dihydroarekolin) 688.
Dihydroarekolin 688.
Dimethylguvacin 705.
Dipenten aus Rhodinol 382.
Disulfide des Asa foetida-Öles 22, 27.
Ditannacetessigäther 441.
Dithionsäure, Bildung aus Natriumsulfit und Jod. 171. Qualitativer Nachweis 172. Dithionsaures Natrium 174. Quantitative Bestimmung der Dithionsäure 175, 177.
— Nichtbildung bei Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natrium 707.
Doppelsalz aus Jodmagnesium und Jodblei 179.
Drogen, neue; Beiträge zur Kenntnis derselben 249.

E.

Ellaggensäure 147. Acetylderivat 148. Konstitution 150.
Ellagsäure 130. Tetraacetylderivat 152.
Ericaceen, andromedotoxinhaltige 552.
Essigsäure aus Makassaröl 187.
Exalgin, Krystallform 178.
Extrakt des Sternanis 101.

F.

Ferulen 11.
Ferulendibromid 14.
Fett von Amanita pantherina 290. Cholin 290. Mannit 290. Glycerin 291. Phytosterin 291. Fettsäuren 291. Ölsäure 291. Palmitinsäure 292.
— von Boletus luridus 292.
— von Sabadillsamen 265.
Fettes Öl des Sternanis 100.
— — von Schleichera trijuga, siehe Makassaröl.
Fettsäuren aus Makassaröl 187.
Fruchtschalen der Garcinia Mangostana 426.

G.

Galipidin 602. Siehe Angosturarinde.
Galipin 597. Siehe Angosturarinde.
Gallusgerbsäureglykosid 147, 159.
Gallussäure 126, 130.
Gallussäureäthyläther 129.
Gambogiasäure 434.
Garcinia Mangostana, Fruchtschalen 426. Darstellung des Mangostins 427. Eigenschaften

430. Isomangostin 432. Gambogiasäure 434. Anatomischer Teil 437.
Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen 123. Spaltungsprodukte der Algarobillagerbstoffe 125. Gallussäure 126, 130. Oxalsäure 126. Rufigallussäure 127. Pyrogallol 128. Gallussäureäthyläther 129. Ellagsäure 130. Zucker 133. Reindarstellung des Algarobillagerbstoffes 136. Fraktionierte Fällung mit Bleiessig 137. Reinigung mittels Chlornatrium und Essigäther 140. Reinigung durch Fällen mit Äther 141. Trennung der Gerbsäuren der Algarobilla144. Ellaggengerbsäure 147. Acetylderivat (Pentacetylellaggengerbsäure) 148. Acetylbestimmung 149. Konstitution der Ellaggengerbsäure 150. Tetracetylellagsäure 152. Myrobalanengerbstoffe 155. Spaltungsprodukte 156. Reindarstellung 157. Trennung der Myrobalanengerbstoffe 158.
Glykosid der Angosturarinde 615.
Guanin aus Pinuspollen 423.
Guvacin 693.
Guvacinmethyläther 700.

H.

Homoarekolin 682.
Honig, giftiger von Rhododendron ponticum 554.
p-Hydrazophenetol 351.
Hydrochinonmonoäthyläther 91.
Hydrotannsäure 445.
Hyoscyamin, Umwandlung in Atropin bei der Darstellung 494. Einfluſs von Alter und Vegetationsperiode auf das Vorkommen in Belladonna 498.
Hypoxanthin aus Pinuspollen 423.

I.

Illicium anisatum, siehe Sternanis.
Ipecacuanha, falsche ostindische 581.
Ipecacuanhawurzel, Rohrzucker daraus 169.
Isoferulentetrabromid 13.
Isohydrotannsäure 446.
Isomangostin 432.

J.

Jod, Einwirkung auf saures schwefligsaures Natrium 171, 707.
Jodblei, Doppelsalz mit Jodmagnesium 179.
Jodmagnesium, Doppelsalz mit Jodblei 179.

K.

Karlsbader Salz, Prüfung desselben 588.
Körper $(C_{10}H_{16}O)_n$ aus dem Asa foetida-Öle 19.
Krystallwasserfrage (Ameisensaure und essigsaure Salze) 629.
Kupfer, podophyllsaures 234.
— propionsaures 488.
Kupfergruppe, Trennung der Sulfide vom Quecksilbersulfid 292.
Kusparidin 608. Siehe Angosturarinde.
Kusparin 605. Siehe Angosturarinde.

L.

Laktocholin 473.
Laktocholinplatinchlorid 474.
Lecithin aus Pinuspollen 409.
Legierungen, Analyse 669.
Lupanin, das Alkaloid der blauen Lupine 531. Darstellung 532. Hydrochlorid 534. Hydrojodid 535. Hydrobromid 536. Lupaninplatinchlorid 537. Lupaningoldchlorid 538. Lupaninmethyljodid 539. Verhalten des Lupanins gegen rauchende Salzsäure 540. Gegen konzentrierte Kalilauge 541. Zersetzung durch Natronkalk 542. Oxydation des Lupanins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung 544.
Lycium barbarum, Bestandteile 526.
Lysol 197. Darstellung 201. Eigenschaften 204. Reaktion 206. Desinfizierende Wirkung 208. Giftigkeit 214. Prüfung 216.

M.

Makassaröl 182. Das fette Öl 184. Fettsäuren 187. Ameisensäure 187. Essigsäure 187. Arachinsäure 188. Palmitinsäure 189. Ölsäure 190. Blausäuregehalt 187.

191. Arachin 194. Zucker 194. Benzaldehyd 195.
Magnesium, propionsaures 490.
Mangostin, Darstellung 427. Eigenschaften 430.
Meta-Amidokumarin 75. Meta-Amidokumarinplatinchlorid 76.
Metallsalze, Verhalten gegen Baryumsuperoxyd 573.
Meta-Nitrokumarin 71. Darstellung 72. Stellung der Nitrogruppe 74. Versuch der Überführung des m-Nitrokumarins in Meta-Nitrokumarsäure 76. Dibrom-Metanitrokumarin 78. Nitrokumarine aus Nitrosalicylaldehyden 79.
Methylacetanilid, Krystallform 178.
Methylguvacin (Arekaïn) 698.
Methylhexahydronikotinsäure 691.
Methylnipekotinsäure 706.
Methyl-β-Piperidinkarbonsäure 692.
Methylpodophylloquercetin 247.
Methyltetrahydronikotinsäure 691.
Morphinkarbonsäureester 618. Darstellung 620. Eigenschaften des Methyl- und Äthylesters 622. Salze des Methylesters 623. Salze des Äthylesters 624. Verhalten der Morphinkarbonsäureester gegen Basen 625. Verhalten derselben bei höherer Temperatur 626.
Myricylalkohol aus Pinuspollen 406.
Myrobalanen, Gerbstoffe derselben 123, 155.

N.

Nicotiana tabacum, Bestandteile der Blätter 528.
Nitrokumarin, Meta- 71.
Nitrokumarine aus Nitrosalicylsäurealdehyden 79.
o-Nitrophenacetin 457.
o-Nitrophenetidin 459.
Nitrosalicylaldehyde, Überführung in Nitrokumarine 79.
Nitrosoguvacin 695.

O.

Öl, ätherisches, der Asa foetida 1.
— — der Angosturarinde 612.
— — des Sternanis 86.
— — des Sabadills 275.
— fettes, des Sternanis 100.
— — von Schleichera trijuga 182, siehe Makassaröl.
— des Timbós 46.
Ölsäure aus Makassaröl 190.
Oxalsäure aus Algarobilla 126.
Oxyakanthin, siehe Berberisalkaloide.
Oxydationsprodukte des Sternanisölphenols 92.
— des Para-Phenetidins (p-Amidophenetols oder p-Amidophenoläthyläthers 329.

P.

Palmitinsäure aus Makassaröl 189.
Panna 258.
Pannasäure 262.
Paraphenetidin, Oxydationsprodukte desselben 329. Rotbrauner Farbstoff 330. Acetylverbindung 339. Platinverbindung 341. Leukoverbindung 342. Chlorhydrat des Farbstoffs 343. Weitere Oxydationsprodukte des p-Amidophenoläthyläthers 344. p-Azophenetol 345. p-Azooxyphenetol 348. p-Hydrazophenetol 351. Konstitution des Farbstoffs 351.
Pentacetylellaggensäure 148.
Phenacetin und m-Äthoxyl-o-Phenylendiamin 456.
Phenol des Sternanisöles 87.
β-Picolin aus Guvacin 695, siehe Alkaloide der Arecanufs.
Pikropodophyllin, Darstellung 222, 236. Unterschiede vom Podophyllotoxin 238.
Pikropodophyllinsäure, Darstellung 222, 239.
Pinus sylvestris, Chemie des Blütenstaubes 389.
Piperonal 92.
Podophyllinsäure 223.
Podophylloquercetin, Darstellung 223, 241. Eigenschaften 241. Acetylderivat 244. Benzoylpodophylloquercetin 246. Methylpodophylloquercetin 247.

Podophyllotoxin, Darstellung 221, 223, 226. Reinigung 224, 226. Eigenschaften 227. Oxydation 230. Überführung in Pikropodophyllin 237.
Podophyllsäure 232.
Podophyllsaures Kupfer 234.
Podophyllwurzel, Bestandteile 220.
Propionsaure Salze 486. Calciumsalz 486. Baryumsalz 487. Zinksalz 488. Kupfersalz 488. Cadmiumsalz 489. Magnesiumsalz 490. Bleisalz 491.
Protocatechusäure 101.
Pseudokodeïn 161. Chlorhydrat 162. Bromhydrat 162. Nitrat 162. Platinsalz 162. Quecksilbersalz 163. Pikrat 163.
Pyrogallol 128.

Qu.

Quecksilber, Bestimmung als Chlorür neben Cadmium und Zinn 309.
Quecksilbersulfid, Trennung von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe 292. Trennung von Bleisulfid 295; von Silbersulfid 297; von Kupfersulfid 297; von Wismutsulfid 298; von Cadmiumsulfid 299; von Arsensulfid 303; von Antimonsulfid 305; von Zinnsulfid 306; von Arsensulfid, Bleisulfid und Silbersulfid 308; von Antimonsulfid, Wismutsulfid und Kupfersulfid 308.

R.

Rhizoma Pannae 258.
— Podophylli, Bestandteile 220.
Rhodinal 372.
Rhodinol 364. Natriumverbindung 365. Rhodinolchlorid 365. Rhodinoljodid 366. Cyanverbindung und Versuch der Darstellung einer kohlenstoffreicheren Säure 367. Versuche zur Darstellung des Rhodinoläthers 368. Darstellung gemischter Äther 369. Benzoesäureester 370. Essigsäureester 371. Merkaptan 371. Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure 372. Rhodinal 372. Rhodinolsäure 374. Tiefer greifende Oxydationen 375. Reduktionsversuche 379. Dipenten 382. Spaltungsversuche mit Rhodinol 383.
Rohrzucker aus Ipecacuanhawurzel 169.
Rosenöl, Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen 355. Das Rohöl 358. Ausscheidung des Stearoptens 358. Der Vorlauf 359. Äthylalkohol 359. Rhodinol 364. Rhodinal 372. Rhodinolsäure 374. Stearopten 385.
Rufigallussäure 127.

S.

Sabadillfett 266. Hehner'sche Zahl 267. Köttstorfer'sche Zahl 267. Freie Fettsäuren 268. Cholesterin 268, 270. Ölsäure 271. Fettsäuren 272. Palmitinsäure 273. Glycerin 274.
Sabadillöl, ätherisches 275. Flüchtige Säure 279. Aldehyde 279. Polyterpene (?) 281. Veratrumsäure 283. Bleisalz derselben 283. Kupfersalz 284. Oxymyristinsäure 285. Alkohole 286.
Sabadillsamen, neue Alkaloide daraus 164. Fett und ätherisches Öl derselben 265.
Sabadillsäure 265.
Sabadin 164. Chlorhydrat 165. Bromhydrat 166. Nitrat 166. Sulfat 166. Goldsalz 166.
Sabadinin 167. Chlorhydrat 167. Sulfat 168. Goldsalz 169.
Safrol aus Sternanis 95.
Schwefelkalium, Anwendung, zur Analyse von Legierungen 669.
Schwefligsaures Natrium, saures, Verhalten gegen Jod 171, 707.
Scopolamin 518.
Scopolia atropoides. Alkaloide 519.
Sesquiterpen des Asa foetida-Öles 17. Hydrochlorid desselben 19.
Shikiminsäure 103. Calciumsalz 105. Strontiumsalz 106. Baryumsalz 107. Versuch der Überführung in Chinasäure 107. Verhalten gegen Jodwasserstoff 108. Oxydationsversuch 110. Trockene Destillation des Calciumsalzes 111.

Silbersulfid, Trennung von Quecksilbersulfid 297.
Solanaceenalkaloide, Beiträge zur Kenntnis derselben 492. Einfluss der Darstellungsmethoden auf die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin 494. Einfluss des Alters und der Vegetationsperiode auf das Vorkommen von Atropin und Hyoscyamin in der Belladonnawurzel 498. Jüngere Frühjahrswurzeln 498. Ältere Frühjahrswurzeln 500. Jüngere Sommerwurzeln 501. Ältere Sommerwurzeln 502. Jüngere Herbstwurzeln 502. Ältere Herbstwurzeln 503. Kultivierte ältere Herbstwurzeln 504. Quantitative Alkaloidbestimmungen in Belladonnawurzeln 505. Untersuchung der Blätter und Früchte von wildwachsender Atropa Belladonna 509. Frühjahrs- und Herbstblätter der wilden schwarzfrüchtigen Belladonna 509. Reife Früchte derselben 510. Unreife Früchte 512. Reife Früchte der kultivierten Atropa Belladonna nigra 513. Atropa Belladonna var. lutea 514. Blätter derselben 514. Früchte derselben 515. Alkaloide des Stechapfelsamens 516. Scopolamin aus Stechapfelsamen 518. Alkaloide von Scopolia atropoides 519. Bestandteile der Blätter von Solanum tuberosum 520. Mydriatica daraus 521. Betaïn 523. Cholin 525. Bestandteile von Lycium barbarum 526. Bestandteile von Solanum nigrum 527. Blätter von Nicotiana tabacum 528. Bestandteile von Anisodus luridus 529.
Solanum nigrum, Bestandteile 527.
Solanum tuberosum, Bestandteile der Blätter 520.
Sophora tomentosa, Alkaloid derselben 561.
Spaltungsprodukte der Algarobillagerbstoffe 125.
Spaltungsprodukte der Myrobalanengerbstoffe 156.
Stearopten des Rosenöles 385.
Stechapfelsamen, Alkaloide 516.
Sternanis, Bestandteile der Früchte 84. Ätherisches Öl 86. Phenol 87. Anissäure 88. Hydrochinonmonoäthyläther 91. Oxydationsprodukte des Phenols 92. Piperonal 92. Capronsäure 93. Veratrumsäure 94. Safrol 95. Fettes Öl 100. Cholesterin 101. Extrakt 101. Protocatechusäure 101. Shikiminsäure 103. Shikiminsaures Calcium 105. Shikiminsaures Strontium 106. Shikiminsaures Baryum 107. Versuchte Überführung der Shikiminsäure in Chinasäure 107. Verhalten gegen Jodwasserstoff 108. Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure 110. Trockene Destillation des shikiminsauren Calciums 111. Zucker 112. Abwesenheit stickstoffhaltiger Basen 114.
Stickstoffhaltige Basen, Abwesenheit im Sternanis 114.
Strychnos Ignatii, Beitrag zur Anatomie des Stammes derselben 565.
Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung 448. Trithioessigsäureäthylester 453. Triäthylsulfonmethylmethan 453.
Swietenia humilis Zucc. 249.

T.

Tannacetessigäther 442.
Tannin, Abkömmlinge desselben 439. Verbindungen mit Acetessigester 439. Ditannacetessigäther 441. Tannacetessigäther 442. Hydrotannsäure und Isohydrotannsäure 443, 445, 446.
Terpen des Asa foetida-Öles 11.
Terpene der Massoyrinde 116.
Tetracetylellagsäure 152.
Thionitrocumarin 78.
Timbó, giftige Bestandteile 31.
Timboin, Darstellung 35. Reinigung 36. Eigenschaften 39.
Timbol 46, 48.
Traubenzucker aus Algarobilla 136.
Trennung des Quecksilbersulfids von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe 292.
Triäthylsulfonmethylmethan 453
Trithioessigsäureäthylester 453.

U.

Ulexin, Identität mit Cytisin 65.

V.

Verbandstoffe, Bestimmung des Zinksulfits in denselben 326.
Vernin aus Pinuspollen 424.

W.

Wachs aus Pinuspollen 402.
Wismutsulfid, Trennung von Quecksilbersulfid 298.

X.

Xanthin aus Pinuspollen 422.

Z.

Zinkpropionat 488.
Zinksulfit, normales (neutrales) 317.
— basisches, I. 321.
— — II. 323.
— Bestimmung in Verbandstoffen 326.
Zinksulfite, basische und deren Bestimmung in Verbandstoffen 316.
Zinn, Nachweis 668. Zum Nachweis des Antimons 668.
Zinnsulfid, Trennung von Quecksilbersulfid 306.
Zucker aus Algarobilla 136.
— aus Ipecacuanhawurzel 169.
— aus Schleichera trijuga 194.
— aus Sternanis 112.

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt. Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

Verlag von B. F. Voigt in Weimar.

Die [27]

Riechstoffe

und ihre Verwendung zur Herstellung von

Duftessenzen, Haarölen, Pomaden, Riechkissen etc.

sowie anderer kosmetischer Mittel

Sechste neu bearbeitete und stark vermehrte Auflage des „Parfümeur"

von **Dr. St. Mierzinski,**

Verfasser der „Aetherischen Oele und Riechstoffe".

Mit 70 Abbildungen.

gr. 8. **6 Mark 75 Pfge.**

Vorräthig in all. Buchhandlungen.

---

[8] **Einwickelpapiere,**

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- und Moselweine,

eigenes Wachstum.

Archiv der Pharmacie

(Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland)

Bd. 1—67 inclus. der ganzen Folge billig zu kaufen gesucht. Offerten unter Ph. 12 a. d. Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins. [6]

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a/Harz. [5]

3000 Heilquellen-Analysen.

Von **Dr. Friedrich Raspe.** [19]

Auf 10000 Theile berechnet. Lexikalische Form. In 10 Lieferungen à 1 ℳ. Z. bezieh. durch alle Buchhandlungen.

Wilh. Baensch Verlag in **Dresden.**

Wo herrscht Keuchhusten?

In erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Hausverkauf liefert

D. Schmidt-Achert,

Apotheker

in **Edenkoben.**

Magnesitmehl,

auch gebrannt bill. Teipel. Bimsteinmehl, Asbestmehl. roth. Eisenoxyd, Magnesiapuder (Zahn- u. Silberputz), Putzpulver offerirt ab Schlesien Hucks Gruben Comptoir Berlin SO. [28a]

Herbarien

mit 100 officinellen Pflanzen 10 Mk.

„ 200 „ „ 15 „

in feiner solider Ausführung.

Dr. Sommer's Herbarien

officinellen Pflanzen u. deren Verwechslg. nach d. natürl. Syst. geordnet. [1764]

Cuisherb. m. ca. 500 Pfl. zu 40 Mk.,

Revisionsh. „ „ 400 „ „ 30 „

Inductionsh. „ „ 300 „ „ 24 „

b/voreinzahlg. franco incl. Verpack.

Schwarzenfels, Bezirk Cassel.

L. v. Voith, Apotheker.

Soeben erscheint:

9000 Abbildungen.

16 Bände gr. 8 à 10 M. oder 256 Hefte à 50 Pf.

16000 Seiten Text.

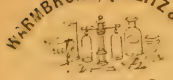
Brockhaus' Konversations-Lexikon.

14. Auflage.

600 Tafeln. **300 Karten.**

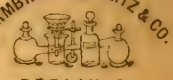
120 Chromotafeln und 480 Tafeln in Schwarzdruck.

Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

BERLIN, C. [4]



Niederlage ihrer Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager von Apparaten, Gefässen und Geräthen für Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen etc.

Schriftmalerei und Emaillir-Anstalt. Mechanische Werkstätten.

Ein Seitenstück zu Brehms Tierleben.

Soeben erschien der II. (Schluß-) Band von:

PFLANZENLEBEN

von Prof. Dr. A. Kerner v. Marilaun.

Das Hauptwerk des berühmten Pflanzenbiologen! Glänzend geschrieben, ausgezeichnet durch hohen innern Gehalt und geschmückt mit nahezu 1000 originalen Abbildungen im Text und 40 Chromotafeln von wissenschaftlicher Treue und künstlerischer Vollendung, bildet es eine prächtige Gabe für alle Freunde der Pflanzenwelt, ein Hausbuch edelster Art, das in der populärwissenschaftlichen Litteratur ohnegleichen dasteht.

Preis in 2 Halbfranzbänden gebunden 32 Mark.

Prospekte gratis durch alle Buchhandlungen.

Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig.

[22]

Mikroskope

eigner und fremder Arbeit richtig zu bactereologischen Zwecken billigst ein. Preisliste, sowie Anschlag gratis und franco.

Berlin SW., Bernburgerstr. 34 [1158] **Rudolf Wasserlein.**

GelatineKapseln

und **Perlen** in sauberster Qualität, mit allen nur möglichen Füllungen, empfiehlt jedes Quantum zu billigsten Konkurrenzpreisen bei umgehender Expedition [2415]

die Danziger Capulesfabrik von

L. Boltzmann, Apoth.

Langfuhr No. 21 (Vostadt Danzig).

Druck der Norddeutschen Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Berlin SW., Wilhelmstr. 32.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 56